Die linienhafte Emission und Absorption der Chromphosphore

(Teildruck)

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Otto Deutschbein
aus Dresden

Marburg 1932

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Als Dissertation angenommen am 23. April 1932

Berichterstatter: Herr Prof. Dr. R. Tomaschek

Korreferent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Grüneisen

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Mai 1932

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

Der zweite Teil der Dissertation erscheint in der „Zeitschrift für Physik“ Band 77, Heft 7 u. 8, Seite 489 (1932) unter dem Titel:

„Die Deutung der linienhaften Emissions- und Absorptionsspektren der Chromphosphore“

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus „Annalen der Physik“
5. Folge, Band 14, Heft 6 u. 7. 1932

Printed in Germany

DRUCK VON METZGER & WITTIG IN LEIPZIG 222

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Untersuchtes Material. Darstellung und allgemeine Leuchteigenschaften 712
1. Im Hempelofen geglühte Präparate 712
2. Im Verneuilschen Gebläse geschmolzene Präparate . . 715
3. Auf kaltem Wege dargestellte Präparate 715
4. Natürliche Mineralien 716

II. Untersuchung der Emission 716
a) Erregung 716
1. Lichterregung 717
2. Erregung mit Kathodenstrahlen 717
b) Aufnahme der Spektren 718
1. Benutzte Spektrographen 718
2. Plattenmaterial und Entwickler 718
3. Vergleichsspektren und Auswertung der Aufnahmen . . 719
c) Beschreibung der Spektren 720
1. Allgemeines 720
2. $\alpha - Al_2O_3$ (trigonal) 722
3. MgO (regulär) 725
4. $MgAl_2O_4$ (regulär) 729
5. $ZnAl_2O_4$ (regulär) 733
6. $BeAl_2O_4$ (rhombisch) 734
7. Al_2SiO_5 736
8. Topas. $([Al(OH, F)]_2SiO_4)$ (rhombisch) 739
9. Smaragd. $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ (hexagonal) 740
10. Uwarowit. $Ca_3(Al, Cr)_2(SiO_4)_3$ (regulär) 741

III. Untersuchung der Absorption 742
a) Lichtquellen und Versuchsanordnung 743
b) Aufnahme der Spektren 743
c) Beschreibung der Spektren 743
1. Allgemeines 743
2. Al_2O_3 (Rubin) 744
3. $MgAl_2O_4$ (Spinell) 746
4. $BeAl_2O_4$ (Alexandrit) 747
5. $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ (Smaragd) 749

IV. Ramaneffekt 749

V. Bedingungen für das Auftreten der Chromphosphoreszenz . . 751

Deutung der Spektren 753

Zusammenfassung 754

Wie sich schon bei früheren Untersuchungen[1]) gezeigt hatte, unterscheiden sich die mit Chrom aktivierten Phosphore wesentlich von den anderen Phosphoren. Ihre Spektren bestehen aus relativ scharfen Linien, die weitgehend mit den Absorptionslinien übereinstimmen und die durch äußere Magnetfelder aufgespalten werden können. Die Phosphoreszenzspektren der anderen Schwermetalle bestehen dagegen aus sehr verwaschenen, mehrere 100 ÅE breiten Banden, die nicht mit den Absorptionsbanden übereinstimmen und die keine Zeemaneffekte erkennen lassen. Die seltenen Erden, sowie die Uranverbindungen geben zwar auch linienhafte Phosphoreszenzspektren, doch zeigen sie keine Übereinstimmung mit der Absorption und konnten bis jetzt nicht durch Magnetfelder aufgespalten werden.

Es scheint also das Chrom in seinen Phosphoren unter wesentlich anderen Bedingungen wirksam zu sein, und es sollte der Zweck dieser Arbeit sein, durch eine genauere Untersuchung der Chromphosphore diese Sonderstellung des Chroms genauer zu erforschen. Außerdem schien die Möglichkeit gegeben, über die Elektronenübergänge bei der Phosphoreszenz genauere Angaben machen zu können, da die Spektralterme des Chromions z. T. bekannt sind. Diese Erwartung hat sich auch erfüllt, worüber an anderer Stelle[2]) noch genauer berichtet wird.

I. Untersuchtes Material. Darstellung und allgemeine Leuchteigenschaften

1. *Im Hempelofen geglühte Präparate*

In erster Linie wurden Oxydphosphore (wegen der großen Beständigkeit des Cr_2O_3) dargestellt, deren Präparation nach den von

1) Zusammenfassende Darstellung aller bisherigen Ergebnisse: P. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek, Handb. d. Exp. Phys. 23. S. 425usf.; ferner P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz 3. Aufl. S. 302. Berlin 1928.

2) O. Deutschbein, Ztschr. f. Phys. 77. S. 489. 1932.

F. Schmidt[1]) angegebenen Methoden erfolgte. Hitzeunbeständige Salze (Carbonate, Nitrate usw.) des betreffenden Grundmaterials wurden mit einigen Tropfen einer Chromsalzlösung von bekannter Konzentration versetzt, mit doppelt destilliertem Wasser zur besseren Durchmischung kurz aufgekocht und dann rasch eingedampft. Dann wurden die Präparate im Hempelofen über einem Luft-Leuchtgasgebläse etwa 15 Min. im Platintiegel bei etwa 1400° C geglüht. Meist wurde eine Chromkonzentration von 0,002 g Cr_2O_3 auf 1 g Grundmaterial verwendet, doch zeigten Präparate mit größerem oder kleinerem Chromgehalt keine Unterschiede in den Spektren. Von der Verwendung besonderer Schmelzmittel wurde abgesehen, um möglichst genau definierte Substanzen zu erhalten, auch wurde auf größte Reinheit des Grundmaterials und des Tiegels Wert gelegt.

Al_2O_3. Erhitzt man ein unbeständiges Aluminiumsalz oder -hydroxyd mit einigen Tropfen einer Chromsalzlösung auf ziemlich hohe Temperaturen, so erhält man, wie schon oft untersucht, ein stark rot phosphoreszierendes, rosa gefärbtes Präparat, das das gleiche Emissionsspektrum wie der natürliche Rubin, Saphir und Korund besitzt. Durch die Untersuchungen V. M. Goldschmidts und seiner Mitarbeiter wurde festgestellt, daß das geglühte Al_2O_3 auch den gleichen Gitteraufbau wie die genannten natürlichen Mineralien hat, und zwar liegt die trigonale α-Modifikation des Al_2O_3 vor.

Zur Darstellung wurde die Fasertonerde von Merck verwendet, die sehr gleichmäßig gefärbte Präparate ergab.

Außer in der α-Modifikation tritt das Al_2O_3 noch in zwei weiteren Formen auf, einer sehr instabilen hexagonalen β-Modifikation und einer beständigeren regulären γ-Modifikation. Während die β-Modifikation sehr schwer und nur bei Anwendung von mehreren Prozent einiger Schmelzmittel erhalten werden kann[2]), läßt sich die γ-Modifikation leicht nach einem von F. Rinne[3]) angegebenen Verfahren durch nicht zu starkes Glühen von Ammonalaun darstellen. Erhitzt man diesen jedoch über 1220° C, so tritt eine stark exotherme Reaktion ein, und es entsteht α-Al_2O_3, Korund. Nach einer Bemerkung von Dr. Espig (ebenda) setzt ein Zusatz von 1 Proz. Chromoxyd den Umwandlungspukt um etwa 60° C herab.

Um leuchtfähiges γ-Al_2O_3 darzustellen, wurde 1 g Ammonalaun mit 0,01 g Chromsalz bis zu einer Temperatur von 1100° C erhitzt. Es wurde so eine hellgelbgrüne, äußerst poröse Masse erhalten, die aber weder bei Lichterregung noch bei Erregung mit Kathodenstrahlen die charakteristische rote Chromphosphoreszenz zeigte. (Das auftretende, schwache bläuliche Leuchten scheint von Verunreinigungen des Ammonalauns herzurühren.)

---

1) F. Schmidt, Ann. d. Phys. **63**. S. 261. 1920.

2) G. A. Rankin u. H. E. Merwin, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**. S. 568. 1916.

3) F. Rinne, Neues Jahrb. f. Mineral. usw. Beil. Band LVIII A. S. 43. 1928.

Wurde dagegen das Präparat auf etwa 1250°C erhitzt, so entstand dann eine rosagefärbte Substanz, eben α-Al_2O_3, die auch das Spektrum des Rubins emittierte.

Während also das Chromoxyd im α-Al_2O_3 leuchtfähig eingelagert wird, ist dies im regulären γ-Al_2O_3 nicht möglich. Wie die Verhältnisse beim β-Al_2O_3 liegen, konnte leider nicht untersucht werden.

MgO. Zur Präparation wurde Magnesia usta (Kahlbaum) mit der Chromsalzlösung geglüht. Außerdem wurden einige Präparate in der Weise dargestellt, daß die Magnesia usta vor dem Glühen in einer Säure (HCl, HBr, HNO_3, H_2SO_4) gelöst wurde. Es zeigte sich nämlich, daß diese verschieden präparierten Substanzen gewisse Unterschiede in den Spektren zeigten (vgl. I, S. 726).

$MgAl_2O_4$. Auch eine Mischung von MgO und Al_2O_3 zeigt nach dem Glühen mit Chromzusatz eine rote Phosphoreszenz mit eigenem, charakteristischem Spektrum.[1])

Als Ausgangsmaterial wurde die Fasertonerde von Merck und Magnesia usta benutzt. Hierbei zeigte sich kein Unterschied in den Spektren, wenn die Magnesia usta direkt geglüht wurde, oder zuvor in einer Säure gelöst wurde. Ebenso ergaben sich keine Unterschiede in den Leuchteigenschaften, wenn die Präparation bei einer Glühtemperatur von weniger oder mehr als 1150°C erfolgte, so daß die Verbindung $MgAl_2O_4$ sowohl aus α Al_2O_3 wie aus γ-Al_2O_3 zu entstehen scheint.

Andere Verbindungen. Ferner wurde versucht, das Chrom in gleicher Weise auch in andere Grundmaterialien leuchtfähig einzulagern. Speziell beim Samarium war es ja gelungen, etwa 50 verschiedene Grundmaterialien in ähnlicher Weise zu aktivieren.[2])

Folgende Grundmaterialien wurden untersucht:

Oxyde: BeO, CaO, SrO, ZnO, CoO, NiO, CdO, Y_2O_3, La_2O_3, Fe_2O_3, ZrO_2, CeO_2, ThO_2, TiO_2, $BeAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$.

Sulfate: $SrSO_4$, $BaSO_4$ (dargestellt durch nicht zu starkes Glühen der mit reinster H_2SO_4 gefällten Sulfate).

$Al_2(SO_4)_3$ durch mehrmaliges Abrauchen der Fasertonerde mit reinster H_2SO_4.

Fluoride: BeF_2, AlF_3 (dargestellt durch mehrmaliges Abrauchen von BeO bzw. Fasertonerde mit reiner Fluorwasserstoffsäure).

Silikate: Mg_2SiO_4, Al_2SiO_5 (dargestellt durch Glühen der entsprechenden Mengen MgO bzw. Fasertonerde mit Kieselsäurehydrat).

Carbonat: $BaCO_3$ (durch schwaches Glühen von $BaCO_3$, das mit reinstem Ammonkarbonat aus einer Nitratlösung gefällt war).

Von allen diesen Präparaten zeigten nur das $BeAl_2O_4$ und das $ZnAl_2O_4$ die starke rote Chromphosphoreszenz mit

1) Vgl. Handb. d. Exp. Phys. **23.** S. 440. 1927.
2) R. Tomaschek, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** S. 737. 1930.

einem eigenen charakteristischen Spektrum. $CaAl_2O_4$, AlF_3, Al_2SiO_5 und Mg_2SiO_4 zeigten zwar auch ein schwaches rotes Leuchten, doch zeigte die spektrale Untersuchung des emittierten Lichtes, daß es sich hier nur um Spuren von freiem Al_2O_3 bzw. MgO handelte. Die anderen Substanzen gaben, auch bei Anwendung von Schmelzmitteln, keinerlei rote Phosphoreszenz. Es zeigt sich also auch hier die eigentümliche Sonderstellung des Chroms, worauf im zweiten Teil dieser Arbeit (vgl. II, S. 751) noch genauer eingegangen wird.

2. *Im Verneuilschen Gebläse geschmolzene Präparate*

Die durch Glühen im Hempelofen dargestellten Präparate sind mehr oder weniger schwach gefärbte Pulver, die für Absorptionsmessungen nicht geeignet sind. Um auch die Absorptionsspektren der leuchtfähigen Substanzen untersuchen zu können, wurde versucht, nach der zuerst von Verneuil[1]) angegebenen Methode durchsichtige Kristalle herzustellen.

Leider konnten jedoch nur sehr kleine durchsichtige Kristalle erhalten werden, da es bei dem benutzten Ofen nicht möglich war, die Temperatur genügend konstant zu halten.

Freundlicherweise hatten aber die I. G.-Farbenindustrie A.-G., Werk Bitterfeld, sowie Wiedes Carbidwerk, Hrn. Tomaschek mehrere Exemplare von künstlichen Rubinen, Saphiren und Spinellen zur Verfügung gestellt, die ich für meine Absorptionsmessungen benutzen konnte. Es sei auch an dieser Stelle den beiden Firmen dafür bestens gedankt.

3. *Auf kaltem Wege dargestellte Präparate*

Schließlich wurde noch versucht, Phosphore auf kaltem Wege (sogenannte Wiedemannsche Phosphore) darzustellen, denn die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren der Chromalaune[2]) und der Chromphosphore (vgl. II, S. 742 usf.) ließen diese Versuche aussichtsreich erscheinen.

Um das Chrom isomorph (vgl. II, S. 752) in das Grundmaterial einzulagern, wurden Kaliumaluminiumalaun

$$(KAl(SO_4)_2 + 12H_2O)$$

und Kaliumchromalaun

$$(KCr(SO_4)_2 + 12H_2O)$$

1) A. Verneuil, Compt. rend. **135**. S. 791. 1902, ebenda **151**. S. 131. 1910.
2) H. Sauer, Ann. d. Phys. **87**. S. 197. 1928.

in verschiedenen Konzentrationen in Wasser gelöst und dann zum Auskristallisieren gebracht. Kristallisationsdauer und -temperatur wurden weitgehend variiert, aber sämtliche Kristalle zeigen keine Spur von Leuchten, weder bei Licht-, noch bei Kathodenstrahlerregung.

4. *Natürliche Mineralien*

Zum Vergleich und zur Erweiterung des vorhandenen Materials wurden auch eine große Zahl von natürlichen Mineralien untersucht, die mir Prof. Weigel aus der Sammlung des hiesigen Mineralogischen Instituts freundlicherweise zur Verfügung gestellt hatte, wofür ich ihm auch an dieser Stelle herzlichst danken möchte. Die Substanzen wurden mit Licht- und Kathodenstrahlen erregt und, soweit sie Phosphoreszenz zeigten, auch bei tiefen Temperaturen untersucht.

Untersucht wurden folgende Substanzen (in Klammern die Fundorte):

Rubin (Birma), (Ceylon); Saphir, blau (Ceylon); Spinell, rot (Ceylon); Spinell, blau (Brasilien); Zinkspinell (Falun, Schweden); Chrysoberyll (Ceylon); Alexandrit (unbekannt); Beryll (Brasilien), (Elba), (Ural), Smaragd (unbekannt), Disthen (Schweiz), Cyanit (Transvaal), Rhätizit (unbekannt), Andalusit (Brasilien), (Selrain) (Tirol), Sillimanit (Bodenmais), (Columbia), (Sääminki), (Sachsen); Fibrolith (Tilln), (Aschaffenburg); Topas (Schneckenstein, Sachsen), (Brasilien), (Ural); Pyrop (Böhmen); Olivin (England); Turmaline: rot, grün und gelb (Elba), (Brasilien); Amethyst (Nordkarolina); Rosenquarz (Alaska); Rhodochrom (Ural); Uwarowit (Transvaal), Fuchsit (unbekannt); Chrysopras (Ostindien); Zirkon (unbekannt); Kämmererit (Ural).

Von diesen zeigten die rote Chromphosphoreszenz nur:

Rubin; Saphir, schwach; roter Spinell; Alexandrit; Smaragd; Topas (Schneckenstein); Uwarowit, Disthen, Rhätizit, Cyanit, Andalusit (Selrain), vgl. jedoch II, S. 736.

II. Untersuchung der Emission

a) Erregung

Zur Untersuchung der Emission wurden die Phosphore mit sichtbarem Licht, UV-Licht und Kathodenstrahlen erregt, und zwar wurden die Spektren während der Erregung aufgenommen. Es zeigten sich in den Spektren keine Unterschiede für die verschiedenen Erregungsarten, wie etwa bei den Praseodymphosphoren.[1]) Es handelt sich demnach bei den

1) H. Evert, Ann. d. Phys. **12**. S. 107, 137. 1932.

Chromphosphoren in allen Spektren nur um *eine* Bande im Lenardschen Sinne, was sich auch aus der Analyse der Spektren ergibt.[1])

1. *Lichterregung*

Zur Erregung der Phosphore mit Licht wurde eine ähnliche Apparatur benutzt, wie sie Tomaschek[2]) beschreibt. Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe, die mit verkupferten Kohlen bei einem Strom von etwa 30 Amp. gebrannt wurde. Das Licht durchsetzte einen Absorptionstrog[3]) aus UV-Glas, der angesäuerte $CuSO_4$-Lösung enthielt, und wurde dann durch einen Quarzkondensor auf dem Phosphor konzentriert. Für die Untersuchung des langwelligen Teiles des Emissionsspektrums ($\lambda > 6800$ ÅE) absorbierte die Kupfersulfatlösung genügend; zur Aufnahme des kürzerwelligen Teiles wurde noch ein VUV-Filter von Schott vor den Phosphor gegeben. Zur besseren Temperaturkonstanz wurde der Phosphor bei Zimmertemperatur in ein mit Wasser gefülltes Quarzdewargefäß gebracht, für Untersuchungen bei tiefen Temperaturen (bis -195^0 C) wurde das Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Der Phosphor wurde direkt in die Flüssigkeit getaucht; es zeigte sich nämlich, daß der verwendete flüssige Stickstoff keine störenden Absorptionsbanden in dem zu untersuchenden Spektralbereich besaß.

2. *Erregung mit Kathodenstrahlen*

Zur Erregung der pulvrigen Phosphore, wie sie im Hempelofen erhalten werden, wurden vorwiegend Kathodenstrahlen benutzt. Um diese Phosphore auch bei tiefen Temperaturen untersuchen zu können, wurde eine besonders konstruierte Kathodenstrahlröhre verwendet, deren hier beschriebene Form sich allmählich nach den Erfahrungen im hiesigen Institut herausgebildet hat.

Sie unterscheidet sich von den sonst üblichen Röhren besonders durch die Form der Anode A (Fig. 1a). Diese besteht im wesentlichen aus einem unten verschlossenen Kupferzylinder, an den sich oben ein Neusilberrohr N anschließt. In den unteren Teil des Zylinders sind horizontale Rillen R eingedreht, in die der Phosphor verrieben wird. Es können so 8 Phosphore nebeneinander auf den Zylinder gebracht werden, die durch Drehen des Messingschliffes M nacheinander den Kathodenstrahlen ausgesetzt und untersucht werden können, ohne daß die Röhre neu evakuiert werden muß. K ist eine Oxydkathode. Der Heizstrom betrug 3,5 Amp., die Hochspannung 30 kV; sie wurde durch Transformierung von niedergespanntem Wechselstrom erzeugt. Durch einen Glimmlichtgleichrichter wurde die Hochspannung roh gleichgerichtet um die bei eventueller Gasentladung auftretenden Kanalstrahlen nicht auf den Phosphor fallen zu lassen.

Zur Untersuchung bei tiefer Temperatur wird der Zylinder mit flüssiger Luft bzw. flüssigem Stickstoff gefüllt. Zum Einfüllen wurde

1) O. Deutschbein, Ztschr. f. Phys. **77**. S. 489. 1932.

2) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **84**. S. 329. 1927.

3) Für ganz genaue Messungen wurde ein 16 cm langer Absorptionstrog, der mit einer fast gesättigten $CuSO_4$-Lösung gefüllt war, in den Strahlengang geschaltet, um jede Erwärmung des Phosphors durch einfallende Wärmestrahlung zu verhindern.

ein besonderer Trichter (Fig. 1 b) benutzt, dessen eigentliches Trichterrohr von einem weiteren umgeben ist, das einen seitlichen Ansatz A besitzt. Durch diesen wird das beim Verdampfen entstehende Gas abgesaugt. Solange der Zylinder noch nicht genügend abgekühlt ist, verdampft nämlich jeder Tropfen der flüssigen Luft sofort zum 1000fachen Volumen Gas, das die nachfolgende flüssige Luft wieder heraustreiben würde. Hat der Zylinder einmal die Temperatur der flüssigen Luft angenommen, so kann man diese wie eine gewöhnliche Flüssigkeit nachfüllen, da nur noch geringe Mengen verdampfen. Um den Messingschliff auf Zimmertemperatur zu halten wurde er mit einer Heizspirale umwickelt, die mit einer Leistung von etwa 6 Watt geheizt wurde.

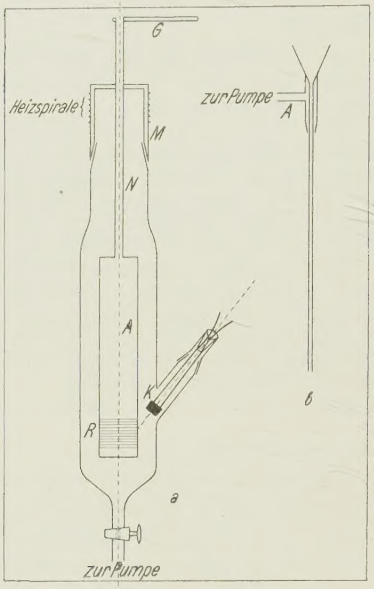

Fig. 1. Röhre zur Kathodenstrahl-Erregung von Phosphoren bei tiefen Temperaturen

Allgemein ist die Phosphoreszenz bei Kathodenstrahlerregung bedeutend intensiver, doch ist die Temperatur der Phosphore nicht so genau definiert wie bei der Lichterregung, wo sich der Phosphor direkt im Temperaturbad befindet.

b) Aufnahme der Spektren

1. Benutzte Spektrographen

Zur spektrographischen Untersuchung des emittierten Lichtes wurde ein 3-Prismenspektrograph von Steinheil benutzt, dessen Dispersion bei einer Brennweite von 650 mm 50 ÅE/mm bei 7000 ÅE beträgt.

2. Plattenmaterial und Entwickler

Da die Spektren der Chromphosphore durchweg im roten und infraroten Spektralbereich liegen, mußten zu ihrer Aufnahme besonders sensibilisierte Platten benutzt werden. Wegen der schmalen Sensibilisierungsbereiche der benutzten Farbstoffe mußte jedes Spektrum mit 3 verschieden sensibilisierten Platten aufgenommen werden. Zuerst wurden die Platten durch Baden in Pinachromblau, Dicyanin A und Allocyanin (sämtlich von Agfa) sensibilisiert, doch zeigte es sich, daß die jetzt im Handel erhältlichen Platten[1]) stärker und gleichmäßiger empfindlich sind.

1) Die I. G. Farbenindustrie, Abt. Agfa hatte mir eine große Zahl verschieden sensibilisierter Agfa-Platten zur Verfügung gestellt, wofür ich ihr meinen besten Dank sage.

Für das kürzerwellige Gebiet bis etwa 6800 ÅE wurden die panchromatischen Platten von Ilford (soft gradation) verwendet, die sich durch eine relativ gleichmäßige Empfindlichkeit auszeichnen. Für das Gebiet 6800—7800 ÅE ist die Agfa-Rapid 730 und für noch langwelligere Strahlung (bis etwa 9000 Å) die Agfa-Rapid S10 sehr geeignet. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurden die Platten vor dem Gebrauch 1 Min. in einer 1 prozentigen Ammoniaklösung gebadet und dann im Ventilatorluftstrom schnell getrocknet.

Entwickelt wurde mit dem Agfa-Glycin-Standentwickler, der auch die schwächeren Linien klar herausarbeitete.

Besonders klare Aufnahmen erhält man mit der Platte Agfahart 730 in Verbindung mit dem Perutzfeinkorn- und Ausgleichsentwickler. Allerdings benötigt diese Platte längere (etwa vierfache) Belichtungszeiten.

3. *Vergleichsspektren und Auswertung der Aufnahmen*

Als Vergleichsspektrum dienten Neonlinien, die direkt auf das Phosphoreszenzspektrum (jedoch mit geringerer Spalthöhe) aufgenommen wurden. Sie dienten auch gleichzeitig in der bekannten Weise[1]) zur Bestimmung der Konstanten der Hartmannschen Dispersionsformel

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{c}{n - n_0}$$

und zwar wurden diese für verschiedene Spektralbereiche bestimmt. Nach dieser Formel wurden für je 0,1 mm Plattenabstand die zugehörigen λ-Werte bestimmt und diese nach der Kayserschen Tabelle[2]) in Wellenzahlen umgerechnet; zwischen diesen ν-Werten wurde dann linear interpoliert.

Es zeigt sich nämlich, daß es allgemein zur Auswertung von Prismenspektrogrammen vorteilhafter ist, für Eichkurven und Eichtabellen die Wellenzahlen an Stelle der Wellenlängen zu benutzen, da das Krümmungsmaß (bei sonst gleichen Größenverhältnissen) der ν-Kurve viel kleiner ist als das der λ-Kurve. Fig. 2 zeigt die Eichkurven des benutzten Steinheilspektrographen. Man

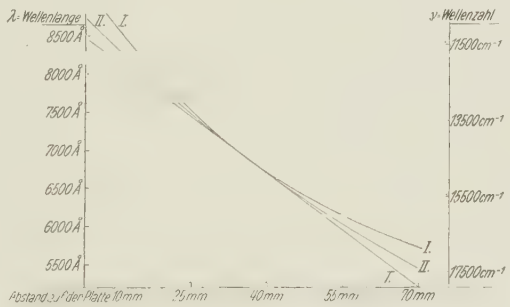

Fig. 2. *I*: $\lambda = f_1(n)$; *II*: $\nu = f_2(n)$; *T*: Tangente; $\lambda = \frac{1}{\nu}$

1) Handb. d. Exp. Physik **21**. S. 360. 1927.
2) H. Kayser, Tabelle d. Schwingungszahlen, Leipzig 1925.

sieht, daß Kurve II (ν-Werte) viel schwächer gekrümmt ist als die Kurve I (λ-Werte). Entsprechend ist der Interpolationsfehler bei der Auswertung geringer. Im vorliegenden Falle war der maximale Fehler bei Benutzung der Eichtabelle $\delta\nu = 0.1\ \mathrm{cm}^{-1}$ und somit geringer als der Meßfehler bei der Ausmessung der Spektren. Die Aufnahmen wurden unter einem Zeisskomparator ausgemessen. Jedes Spektrum war mehrfach aufgenommen (mit verschieden sensibilisierten Platten und verschiedenen Belichtungszeiten) und wurde je 5—7 mal ausgemessen. Bei den schärfsten Linien wurde so eine Genauigkeit von etwa $\pm 0{,}3\ \mathrm{cm}^{-1}$ erreicht.

c) Beschreibung der Spektren

1. *Allgemeines*

Wie die Fig. 3, 4 und 6 zeigen, besitzen alle Spektren im wesentlichen den gleichen Charakter. Bei Zimmertemperatur ($+ 20^{0}$ C) tritt in der Mitte der Spektren ein sehr starkes, jedoch nicht immer aufgelöstes „Hauptdublett" auf, das auf beiden Seiten weitgehend symmetrisch von schwächeren und bedeutend verwascheneren „Banden" umgeben ist. Besonders die Spektren der regulär kristallisierenden Substanzen zeichnen sich durch große Symmetrie aus, doch ist bei ihnen der Dublettabstand so gering, daß die Hauptlinien bei Z.-T. nicht getrennt erscheinen. Außerdem treten in den meisten Spektren noch schwache, aber trotzdem scharfe Linien auf, die auf der langwelligen Seite der Hauptlinien liegen, und die wir im folgenden als „Nebenlinien" bezeichnen wollen. Die Phosphoreszenzspektren des Chroms bestehen also im allgemeinen aus Hauptlinien, Nebenlinien und Banden.

Es zeigt sich ein enger Zusammenhang zwischen dem Molekülbau des betreffenden Grundmaterials und seinem Phosphoreszenzspektrum. Die einfach gebauten Substanzen zeigen auch die einfachsten Spektren, während die komplizierter gebauten Grundmaterialien auch viel kompliziertere und verwaschenere Spektren geben.

Bei tiefen Temp. -195^{0} C sind alle Spektren um etwa $20\ \mathrm{cm}^{-1}$ nach kürzeren Wellen verschoben. Die Hauptlinien erscheinen bedeutend schmäler und lassen jetzt auch bei $MgAl_2O_4$ und $ZnAl_2O_4$ deutlich den Dublettcharakter erkennen. In den meisten Spektren ist der Dublettabstand bei -195^{0} C geringer, doch sind auch Ausnahmen zu beobachten. Allerdings dürfte die Abweichung beim Disthen auf einen Schrump-

fungseffekt[1]) an den bei Zimmertemperatur sehr verwaschenen Dubletts zurückzuführen sein, während beim Topas die Aufspaltung des Hauptdubletts in je drei Komponenten bei −195° C der Grund für die Abweichung sein dürfte.

Auch die Nebenlinien sind bei tiefen Temperaturen schärfer und treten so besser aus dem — fast immer vorhandenen — kontinuierlichen Untergrund hervor. Außerdem sind bei −195° C einige neue Nebenlinien mit ziemlicher Intensität zu beobachten, die bei Zimmertemperatur nicht sichtbar waren.

Die größten Veränderungen zeigen jedoch die Banden. Auf der kurzwelligen Seite der Hauptlinien haben sie ihre Intensität fast vollkommen verloren, während die auf der langwelligen Seite liegenden eine deutliche Feinstruktur erkennen lassen und im allgemeinen mehr hervortreten.

In den Zeichnungen ist der Unterschied zwischen Hauptlinien, Nebenlinien und Banden deutlich erkennbar, und in den Tabellen sind außer den geschätzten Intensitäten[2]) auch die Halbwertsbreiten angegeben. Natürlich hängt die Halbwertsbreite stark von der Belichtungszeit ab, doch können die angegebenen Werte trotzdem ein ungefähres Bild von der Breite der betreffenden Linien und Banden geben.

Die Intensitätsunterschiede innerhalb eines Spektrums sind zum Teil ziemlich beträchtlich. Eine okulare Messung unter Verwendung von geeichten Lifa-Graufiltern ergab, daß die Intensität der stärksten Nebenlinien des Al_2O_3 bei Zimmertemperatur nur 0,02 der Hauptlinien beträgt. Auch Versuche mit verschiedenen Belichtungszeiten bei sonst gleichen Bedingungen ergaben den gleichen Wert. Die Intensität der stärksten Banden beträgt etwa 0,005, die der schwächsten gemessenen Nebenlinien und Banden (Intensität 0) nur 0,00003 der Intensität der Hauptlinien.

Da derartige Intensitätsunterschiede photographisch nur sehr schlecht wiedergegeben werden können, wurde von einer photographischen Wiedergabe der Spektren abgesehen, zumal auch die schmalen Empfindlichkeitsbereiche der Platten eine falsche Intensitätsverteilung vortäuschen würden.

---

1) Damit bezeichnet man die Tatsache, daß bei zwei nahe benachbarten Gaussschen Fehlerkurven (allgemeine Form der Spektrallinien) der Abstand der Maxima der Summationskurve kleiner ist als der wahre Abstand der Maxima.

2) Die Intensitätsangaben in den Tabellen und Zeichnungen sind nur ein qualitatives Maß der Intensität, und zwar bedeutet Int 10 nicht 10 fache Intensität von Int. 1, sondern nur Int 1 < Int 2 < Int 3 usw. Einen Anhaltspunkt für die Größenordnung geben die oben mitgeteilten Absolutwerte.

2. $\alpha - Al_2O_3$ (*trigonal*)

Das Phosphoreszenzspektrum des Chroms im $\alpha - Al_2O_3$ zeigt Fig. 3a, c sowie Tab. 1. Man erkennt deutlich den Aufbau aus Hauptlinien, Nebenlinien und Banden. Obwohl das Spektrum schon früher beschrieben wurde, wurde es im Vorliegenden noch einmal untersucht, um die teilweise widersprechenden früheren Angaben zu prüfen und um auch den

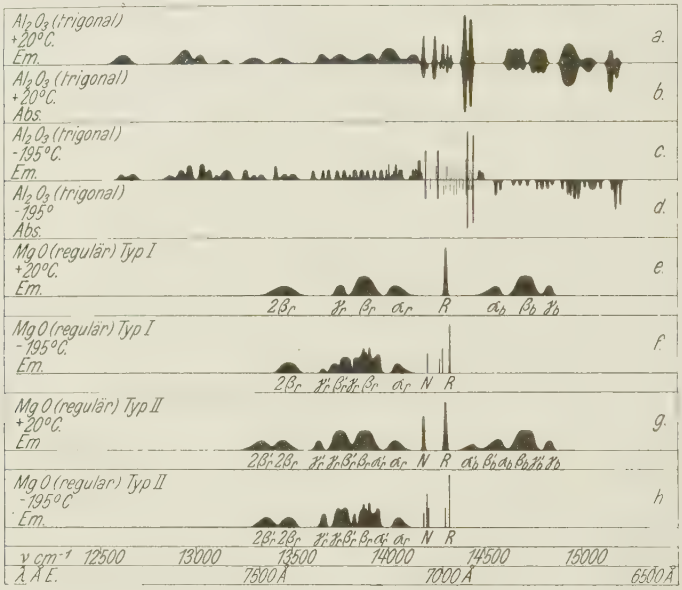

Fig. 3. Phosphoreszenz- und Absorptionsspektren des Chroms im Al_2O_3 und MgO

ultraroten Teil zu erforschen, der früher nicht beobachtbar war. Außerdem wurden bei — 195° C einige feinere Linien neu gefunden.

Die Lage der Hauptlinien wurde besonders genau bestimmt, da die Angaben früherer Messungen stark voneinander abweichen. Um eine genau definierte Temperatur zu haben, wurden die Phosphore direkt im Temperaturbad und nur mit schwachem Licht erregt, dessen langwellige Strahlung durch ein starkes Kupfersulfatfilter (S. 717) absorbiert wurde.

Untersucht wurden: künstlicher Rubin (Wiede), natürlicher Rubin (Birma) und ein im Hempelofen dargestelltes Präparat. Bei Zimmertemperatur zeigten sich innerhalb der Fehlergrenze keine Unterschiede bei diesen verschiedenen Sub-

stanzen. Tab. 2 zeigt die gefundenen Werte im Vergleich mit den früheren Angaben.

Tabelle 1
Künstlicher Rubin. Emission

+ 20° C				− 195° C			
ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite cm^{-1}	ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite cm^{-1}
15187	6583	1	30 [1)]				
15158	6595	3	40 [1)]				
15040	6647	1	50				
14939	6692	4	80				
14784	6762	3	70				
14658	6820	3	100 [2)]				
				14493,4	6897,8	1	4 [3)]
				14477,3	6905,5	2	4 [3)]
14431,4	6927,4	9	16 [5)]	14447,1	6919,9	9	3 [5)]
				14440,0	6923,3	2	3
				14431,4	6927,4	2	3
				14425,6	6930,2	2	3
14400,5	6942,3	10	19 [4)]	14417,9	6933,9	10	4 [4)]
				14410,9	6937,3	4	3
				14396,9	6944,0	2	3 [3)]
				14390,9	6946,9	2	3 [3)]
				14381,0	6951,7	0	3
				14375,1 [6)]	6954,6	1	3
				14359,2	6962,3	3	3
14329	6977	2	18 [3)]	14344,4	6969,4	3	3
				14330,5	6976,2	1	3
14311	6986	4	18 [3)]	14327,5	6977,7	2	3 [2)]
				14324,6	6979,1	2	3 [2)]
				14306,7	6987,8	4	3 [3)]
14289	6996	4	18	14303,5	6989,4	4	3 [3)]
				14292,2	6994,9	3	3
				14278,2	7001,8	4	3
14247	7017	6	18	14263,4	7009,0	6	3
				14256,2	7012.5	2	3
				14222,3 [7)]	7029,3	1	5
14183	7049	6	18	14198,7	7041,0	6	3
				14168,9	7055.8	0	4
14136	7072	2	60	14164,1	7058,2	3	5
				14145,6	7067,4	1	10
				14129,0	7075,7	1	10
				14116	7082	0	8
				14070,3	7105,2	1	7 [3)]
				14059,8	7110,5	1	7 [3)]
				14041,0	7120,0	3	8

1) Verwaschenes Dublett.
2) Triplett.
3) Dublett
4) Hauptlinie R_1.
5) Hauptlinie R_2.
6) 14377,0 beim natürlichen Rubin.
7) 14232,4 beim natürlichen Rubin.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Künstlicher Rubin. Emission

+ 20° C				− 195° C			
ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite cm^{-1}	ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite cm^{-1}
14006	7138	3	60	14032,7	7124,3	2	8
				14018,2	7131,6	1	8
				14002,6	7139,6	3	8
				13990,2	7145,9	2	8
				13960,0	7161,3	2	12
13908	7188	2	80	13927,5	7178,1	2	9
				13893	7196	2	10
				13863	7211	2	10
				13825	7231	2	10
				13799	7245	1	10
				13770	7260	2	14
13740	7276	2	60	13735	7279	2	14
				13689	7303	2	12
13652	7323	2	60	13661	7318	2	14
				13609	7346	2	14
				13503	7404	1	20
13440	7438	1	100	13458	7428	1	20
				13415	7452	3	10
				13340	7494	1	18
13300	7517	1	100	13304	7514	1	18
				13262	7538	2	18
13150	7603	1	40	13163	7595	2	50
				13108	7627	1	20
				13070	7649	1	18
13026	7675	2	40	13036	7669	3	18
12944	7723	3	100	12968	7709	3	15
				12918	7739	2	20
				12866	7770	1	40
				12670	7890	1	60
12620	7921	2	100	12613	7926	1	60

Tabelle 2

Natürlicher, künstlicher Rubin, geglühtes Al_2O_3

Beobachter	Du Bois u. Elias [1]	Mendenhall u. Wood [2]	Gibson [3]	Deutschbein
R_1 λ in ÅE	6941	6946	6943	6942,3
R_2 λ in ÅE	6926	6932	6928	6927,4
Temperatur	+ 18° C	+ 23° C	+ 20° C	+ 20° C

1) H. Du Bois u. G. J. Elias, Ann. d. Phys. **35**. S. 620. 1911.
2) C. E. Mendenhall u. R. W. Wood, Phil. Mag. **30**. S. 316. 1915.
3) K. S. Gibson, Phys. Rev. **8**. S. 38. 1916; in Absorption untersucht.

Der Fehler beträgt bei diesen etwa 10 ÅE breiten Linien etwa 0,5 ÅE.

Bei tiefen Temperaturen sind die Abweichungen wegen der größeren Linienschärfe geringer, wie Tab. 3 zeigt:

Tabelle 3

Künstlicher Rubin

Beobachter	Du Bois u. Elias [1]	Mendenhall u. Wood [2]	Gibson [3]	Deutschbein
R_1 λ in ÅE	6932	6934	6934	6933,9
R_2 λ in ÅE	6918	6920	6919	6919,9
Temperatur	− 190° C	− 180° C	− 180° C	− 195° C

Entsprechend der geringeren Breite (etwa 2 ÅE) ist der Beobachtungsfehler hier nur etwa 0,2 ÅE.

Bei − 195° C liegen die Linien des natürlichen Rubins um etwa 0,35 ÅE nach kürzeren Wellen gegen die des künstlichen Rubins verschoben. Ob dieser Unterschied tatsächlich reell ist, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Einen genau meßbaren Unterschied zeigten lediglich die Linien $\nu = 14375{,}1$ und $14222{,}3\ \mathrm{cm}^{-1}$ des künstlichen Rubins, deren Lage beim natürlichen bei 14377,0 bzw. 14232,4 gefunden wurde. Das geglühte Al_2O_3 zeigte die Linien an der gleichen Stelle wie der natürliche Rubin.

Der Grund für diese Unterschiede dürften die verschiedenen Herstellungsbedingungen (vgl. MgO) sein, wobei auch Unterschiede in der Chromkonzentration und Verunreinigungen des Grundmaterials eine Rolle spielen können.

Interessant ist noch bei tiefen Temperaturen eine Reihe von nahezu äquidistanten schmalen Banden bei etwa $14000\ \mathrm{cm}^{-1}$, die annähernd gleiche Intensität und Breite besitzen und die stark an die von Sauer [4] im Absorptionsspektrum des Chromalauns gefundenen äquidistanten Linien erinnern.

3. *MgO* (*regulär*)

Wesentlich einfacher ist das Spektrum des Chroms im MgO (Fig. 3e—h, Tabellen 4 und 5), was wohl mit dessen einfacher regulärer Struktur zusammenhängt. Im wesentlichen besteht das Spektrum bei Zimmertemperatur nur aus einer

1) H. Du Bois u. G. J. Elias, a. a. O.
2) C. E. Mendenhall u. R. W. Wood, a. a. O.
3) K. S. Gibson, a. a. O.
4) Vgl. a. a. O.

Tabelle 4

MgO, Typ I. Emission[1])

+ 20° C					− 195° C				
ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite (cm^{-1})	Bem.	ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite (cm^{-1})	Bem.
14835	6739	2	40	γ_b					
14716	6793	4	60	β_b					
14558	6867	2	50	α_b					
14300	6991	10	12	R	14320,3	6981,2	10	5	R
					14286,9	6997,5	5	5	N
					14268,9	7006,3	3	5	N
					14204,5	7038,1	4	5	N
14030	7126	2	50	α_r	14050	7115	2	55	α_r
13875	7205	4	130	β_r	13948–13823	7168–7232	3	125	β_r
					13901	7192	5	9	
					13886	7200	4	9	
					13875	7205	5	9	
13753	7269	2	40	γ_r	13780	7255	3	38	γ_r
					13725	7284	2	45[2])	β_r'
					13667	7315	1	40	γ_r'
13450	7433	2	120	$2\beta_r$	13484	7414	3	100	$2\beta_r$

Hauptlinie R, die vollkommen symmetrisch von drei Bandenpaaren (α_r, α_b; β_r, β_b; γ_r, γ_b) umgeben ist. Außerdem tritt noch eine schwache Bande $2\beta_r$ auf, die den doppelten Frequenzabstand von der Hauptlinie wie β_r besitzt.

Wie schon erwähnt (S. 714), zeigen jedoch die aus verschiedenen Ausgangsmaterialien hergestellten Präparate einige Verschiedenheit in den Spektren.

Die Präparate, bei denen Magnesia usta direkt oder nach vorheriger Lösung in HNO_3 geglüht wurde, zeigen den Typ I, während die in HCl, HBr oder H_2SO_4 gelöste Magnesia usta nach dem Glühen den Typ II ergibt.

Bei Zimmertemperatur unterscheiden sich beide Typen nur durch das Auftreten einer ziemlich starken Nebenlinie im Typ II, die von einem Bandensystem (α', β', γ'), ähnlich wie es bei der Hauptlinie der Fall ist, umgeben ist. Entsprechend der geringeren Intensität von N ist auch das zugehörige Bandensystem (α', β', γ') schwächer.

Bei tiefer Temperatur liegen beide Spektren um etwa 20 cm^{-1} nach kürzeren Wellen verschoben. Im Typ I tritt

1) Griechische Buchstaben: Banden; R = Hauptlinie; N = Nebenlinie.
2) Schatten.

Tabelle 5

MgO, Typ II. Emission [1])

+ 20° C					− 195° C				
ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite (cm^{-1})	Bem.	ν (cm^{-1})	λ (AE)	Intensität	Breite (cm^{-1})	Bem.
14835	6739	2	40	γ_b					
14716	6793	4	60	β_b, γ_b'					
14570	6862	2	50	α_b, β_b'					
14430	6928	1	50	α_b'					
14300	6991	10	12	R	14319,9	6981,4	10	5	R
					14297,8	6992,1	4	5	N
					14263[2])	7009	1	5	N
					14209,0	7035,9	3	5	N
14186	7047	7	15	N	14204,8	7037,9	7	5	N
					14184,7	7047,9	2	5	N
14030	7126	2	50	α_r	14050	7115	2	55	α_r
13875	7205	4	120	β_r, α_r'	13948÷	7168÷	3	100	β_r, α_r'
					13850	7218			
					13901	7192	5	9	
					13886	7200	4	9	
					13875	7205	5	9	
					13828	7230	3	15	
13758	7266	4	60	γ_r, β_r'	13761	7265	5	25[3])	γ_r, β_r'
13640	7329	2	45	γ_r'	13668	7314	3	40	γ_r'
13450	7433	2	120	$2\beta_r$	13485	7414	2	100	$2\beta_r$
13340	7494	2	120	$2\beta_r'$	13366	7480	2	100	$2\beta_r'$

jetzt auch schwach die Nebenlinie N auf, aber die Verschiedenheit der übrigen Nebenlinien zeigt, daß es sich tatsächlich um zwei verschiedene Typen handelt, bei denen nicht nur einzelne Linien mit verschiedener Intensität auftreten. Auch im Typ I ist jetzt N von dem gleichen — allerdings viel schwächeren — Bandensystem (α', β', γ') umgeben.

Die Banden auf der kürzerwelligen Seite haben ihre Intensität vollkommen verloren, und die Banden auf der langwelligen Seite zeigen keine wesentlichen Unterschiede in beiden Spektren. Lediglich die Bande β_r, die auch eine Feinstruktur erkennen läßt, ist in beiden Spektren etwas verschieden, was wahrscheinlich mit der Verschiedenheit der Nebenlinien zusammenhängt.

Die Frage nach dem Grund des Auftretens der beiden Typen ist nicht ganz leicht zu beantworten. Die Annahme, daß es sich um unzersetzte $MgSO_4$- bzw. $MgCl_2$- oder $MgBr_2$-

1) Vgl. Anm. 1 auf der vorigen Seite.
2) Nur bei MgO aus Chlorid beobachtet.
3) Dublett?

Komplexe handelt, die die Nebenlinien emittieren, scheint deshalb ausgeschlossen, weil $MgSO_4$, $MgCl_2$ und $MgBr_2$ selbst nicht mit Chrom phosphoreszenzfähig sind, und weil die geglühten Präparate keine oder nur geringste Spuren von SO_4-Ionen (bzw. Cl' und Br') enthielten, wie eine chemische Analyse ergab. Auch ist es sehr unwahrscheinlich, daß so verschiedenartige Grundmaterialien wie $MgSO_4$ und $MgCl_2$ (bzw. $MgBr_2$) das gleiche Phosphoreszenzspektrum geben sollten, wie dies tatsächlich beobachtet ist.

Eine Verschiedenheit in der Kristallstruktur des Grundmaterials ist ebenfalls nicht vorhanden, da Debye-Scherrer-Aufnahmen der verschieden präparierten MgO-Phosphore alle das gleiche Diagramm des kubischen MgO-Gitters zeigten. Die Gleichheit der Bandensysteme spricht ebenfalls dafür, daß es sich um das gleiche Kristallgitter handelt, da, wie genauer in einer anderen Arbeit[1]) gezeigt wird, die Banden als Ergebnis der Überlagerung von Kristallgitter- und Molekülschwingungen mit einem Elektronensprung zu deuten sind.

Die Erklärung hierfür scheint darin zu liegen, daß es sich bei beiden Typen um dasselbe Grundmaterial handelt (reguläres MgO), daß aber der Leuchtstoff, das Chrom, in verschiedener Weise eingelagert ist und so die verschiedenen Spektren hervorruft; die Art der Einlagerung hängt dann in erster Linie von der Zersetzungstemperatur des betreffenden Mg-Salzes ab. So erklärt es sich, daß das leicht zersetzliche $Mg(NO_3)_2$ das gleiche Spektrum wie ungelöstes MgO liefert, während die schwerer zersetzlichen Salze wie Sulfat, Chlorid und Bromid alle ein anderes, aber unter sich gleiches Spektrum geben.

Im II. Teil werden die Phosphoreszenzspektren komplizierterer Verbindungen sowie die Absorptionsspektren behandelt. Außerdem werden die Bedingungen für das Auftreten der Chromphosphoreszenz und eine kurze Deutung der Spektren angegeben.

1) O. Deutschbein, Ztschr. f. Phys. 77. Abschn. IIIb. 1932.

In diesem Teil werden die Emissionsspektren der komplizierteren Verbindungen und die Absorptionsspektren behandelt; ferner wurde das Ramanspektrum des Al_2O_3 aufgenommen. Außerdem werden die Bedingungen für das Auftreten der Chromphosphoreszenz und eine kurze Deutung der Spektren angegeben.

4. $MgAl_2O_4$ (*regulär*)

Das Phosphoreszenzspektrum des Chroms im $MgAl_2O_4$ ist etwas komplizierter als im MgO, da ja auch die Molekülstruktur komplizierter ist. Fig. 4a und b, sowie Tab. 6 zeigen das Spektrum eines natürlichen Spinells (Ceylon).

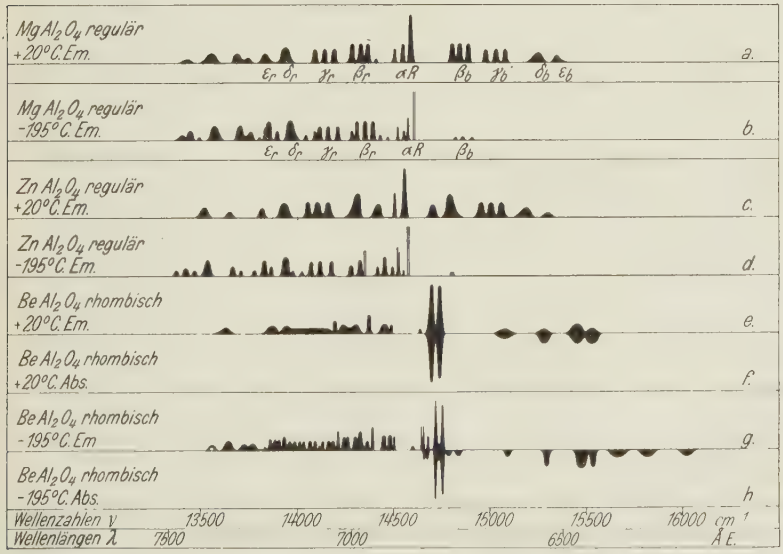

Fig. 4. Phosphoreszenz- und Absorptionsspektren des Chroms in $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ und $BeAl_2O_4$

Tabelle 6

Natürlicher Spinell. Emission

+ 20° C					− 195° C				
ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite (cm^{-1})	Bem.	ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite (cm^{-1})	Bem.
15341	6517	1	25	ε_b					
15246	6557	2	60	δ_b					
15078	6630	3	25						
15031	6651	3	25	γ_b [1]					
14978	6675	3	25						
14883	6717	4	20		14903	6708	0	15	
14835	6739	4	20	β_b [1]	14854,7	6730,0	0	15	β_b [1]
14800	6755	4	20		14819,7	6745,9	0	15	
14583,4	6855,2	10	18	R [2]	14606,2	6844,5	10	5	[3]
					14600,2	6847,3	10	5	
14545	6873	4	20	α [1]	14569,2	6861,9	5	15	
					14549,3	6871,3	2	15	[4]
14503	6893	3	25		14518	6886	3	20	
					14466	6911	0	15	
14406	6940	1	20		14426	6930	1	15	
14365	6959	4	20		14384	6950	4	15	
14328	6977	4	20	β_r [1]	14348	6968	4	15	β_r [1]
14280	7001	4	20		14301	6991	4	15	
					14278	7002	2	15	[4]
14188	7046	3	25		14206	7037	3	20	
14134	7073	3	25	γ_r [1]	14155	7063	3	20	γ_r [1]
14087	7097	3	25		14111	7085	3	20	
					14088	7096	2	25	[4]
					14041	7120	1	20	
13930	7177	3	60	δ_r	13956	7163	5	55	δ_r
					13893	7196	2	20	
13832	7228	2	25	ε_r	13853	7217	4	20	ε_r
					13830	7229	2	25	[4]
					13802	7243	1	25	
13740	7276	1	40		13757	7267	2	30	
13686	7305	2	35		13704	7295	3	30	
13550	7378	2	40		13567	7369	3	55	
					13491	7410	1	30	
13425	7447	1	40		13438	7440	2	40	
					13400	7461	1	40	

Die Hauptlinie R bildet mit zwei schwächeren Linien ein Triplett α, das seinerseits von vier ähnlichen Tripletts symmetrisch umgeben ist. Entsprechen die Tripletts γ_r und γ_b der Oberschwingung von β_r bzw. β_b, so müßte diese Schwingung

1) Triplett.
2) Hauptlinie.
3) Hauptdublett.
4) Trabant.

ziemlich anharmonisch sein, da die Abstände der Tripletts γ von der Hauptlinie nicht genau das Doppelte der Abstände der Tripletts β von der Hauptlinie betragen. Auch die Komponentenabstände innerhalb der Tripletts α, β, γ sind nur annähernd die gleichen, während sie innerhalb β_r und β_b bzw. γ_r und γ_b genau gleich sind.

Bei -195^0 C ist das gesamte Spektrum um 19,8 cm^{-1} nach kürzeren Wellen verschoben, wobei die Hauptlinie deutlich in ein Dublett vom Frequenzabstand $\delta \nu = 6$ cm^{-1} aufgelöst ist. Die Tripletts und die verwaschenen Banden auf der kurzwelligen Seite haben ihre Intensität fast vollkommen verloren, während die auf der langwelligen Seite liegenden Tripletts und Banden etwas schärfer erscheinen, ohne jedoch größere Veränderungen zu zeigen.

Im Gegensatz zum Rubin, wo natürliche und künstliche Exemplare weitgehend das gleiche Spektrum geben, zeigen die künstlichen Spinelle, und zwar sowohl die der I. G., als auch die von Wiedes Carbidwerk und die im Hempelofen dargestellten Präparate alle identisch ein ziemlich verändertes, verwascheneres Spektrum (Figur 5 b). Die einzelnen Tripletts des natürlichen Spinells erscheinen nur noch als verwaschene Banden. Dabei ist die stärkste Linie nicht mehr die kurzwellige Komponente des Tripletts α, sondern die mittelste Linie ist jetzt bedeutend intensiver. Auch bei den anderen Tripletts ist der Schwerpunkt nach längeren Wellen verschoben, während die Banden δ und ε in beiden Spektren an den gleichen Stellen liegen. Auch bei tiefen Temperaturen (-195^0 C) erscheint das Spektrum nicht viel schärfer, so daß die Unschärfe nicht in der Temperaturbewegung, sondern in einer — temperaturunabhängigen — lokalen Störung der Emissionszentren ihren Grund haben dürfte. Die Ausbildung des Kristallgitters und die Einlagerung des Chroms scheint bei der künstlichen Darstellung der Spinelle nicht so spannungsfrei wie bei der natürlichen Entstehung zu erfolgen. Dies macht sich auch im Auftreten einer starken Spannungsdoppelbrechung der künstlichen Exemplare bemerkbar, während die natürlichen Spinelle vollkommen spannungsfrei erscheinen. Auch die starken Risse und Sprünge, die beim Abkühlen der künstlichen Spinelle auftreten, bestätigen die inneren Spannungen.

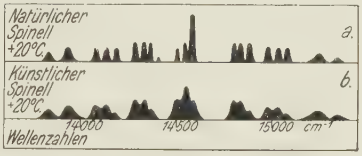

Fig. 5. Phosphoreszenzspektrum des Chroms in natürl. u. künstl. Spinell

Bemerkenswert ist dabei, daß die Debye-Scherrer-Aufnahmen von synthetischen Spinellen genau so scharf sind wie die der natürlichen Spinelle und sich nur durch einen etwas geringeren Gitterabstand von diesen unterscheiden (Rinne, a. a. O.). Die Phosphoreszenzspektren sind also wesentlich empfindlicher für Gitterstörungen als die Debye-Scherrer-Aufnahmen, die eben nur die periodischen Eigenschaften einer großen Zahl von Molekülen wiedergeben.

Mischphosphore. Wie V. M. Goldschmidt mit seinen Mitarbeitern[1]) und vor allem Rinne (a. a. O.) genauer untersucht haben, können die künstlich dargestellten Spinelle erhebliche Mengen von überschüssiger Tonerde aufnehmen, ohne ihre Kristallstruktur wesentlich zu ändern. Nach den Ergebnissen von Rinne (a. a. O.) wird dabei die Tonerde in ihrer γ-Modifikation aufgenommen. Während aber die natürlichen und künstlichen Spinelle durch Chrom rot gefärbt werden, werden die einen Überschuß an Al_2O_3 besitzenden künstlichen Spinelle durch Chrom grün gefärbt. Das überschüssige γ-Al_2O_3 scheint also die für die Farbe maßgebenden Elektronenbahnen stark zu deformieren, und es erschien interessant, auch das Phosphoreszenzspektrum der grünen Spinelle zu untersuchen. Das Bitterfelder Werk der I. G. hatte mir freundlicherweise auch einige Exemplare der Zusammensetzung $MgO \cdot 2\,Al_2O_3 + 2\,\%\, Cr_2O_3$ zur Verfügung gestellt. Die Untersuchung des emittierten Lichtes bei Licht- und Kathodenstrahlerregung ergab, daß auch diese Spinelle das gleiche verwaschene Spektrum (Fig. 5b) wie die synthetischen Spinelle der Zusammensetzung $MgAl_2O_4$ emittieren.

Während also die die Farbe bedingenden Elektronenbahnen durch überschüssiges Al_2O_3 stark deformiert werden, werden die für die Phosphoreszenz maßgebenden Bahnen nicht beeinflußt.

Der Übergang von Al_2O_3 über $MgAl_2O_4$ zu MgO wurde noch an einer Reihe von Mischphosphoren mit verschiedenem Gehalt der beiden Komponenten untersucht, die im Hempelofen dargestellt worden waren. Dabei zeigten sich keine interessanten Erscheinungen, sondern die Spektren des Al_2O_3, $MgAl_2O_4$ und des MgO traten in den Mischungen entsprechend ihrer Konzentration im Grundmaterial auf. Andere Zwischenstufen wurden nicht beobachtet, wie es auch nach den von Rankin und Merwin[2]) aufgestellten Kristallisationsdiagrammen zu erwarten ist.

---

1) V. M. Goldschmidt, T. Barth u. G. Lunde, Norsk. Videnskap. Akad. Oslo, Mat. naturv. Kl. 1925. N. F. 1.

2) G. A. Rankin u. H. P. Merwin, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 96. S. 291. 1916.

5. $ZnAl_2O_4$ (*regulär*)

Ein ganz ähnliches Spektrum wie der natürliche Spinell zeigt auch das $ZnAl_2O_4$ (Fig. 4 c und d, sowie Tab. 7). Da beide Grundmaterialien das gleiche Raumgitter besitzen, ist

Tabelle 7

$ZnAl_2O_4$. Emission

+ 20° C				− 195° C			
ν (cm^{-1})	λ(ÅE)	Intensität	Breite (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite (cm^{-1})
15293	6537	1	30				
15182	6585	2	60				
15050	6643	3	25				
15000	6665	3	25 [1)]				
14946	6689	3	25				
14787	6761	5	45 [2)]	14804,4	6752,9	0	7 [5)]
				14796,6	6756,4	0	7
14699	6801	2	30				
14555	6868,6	10	16 [3)]	14579,7	6857,0	10	6 [6)]
				14570,8	6861,1	10	6
				14548,9	6871,5	1	6
14501	6894	5	18	14527,0	6881,8	5	9 [5)]
				14518,4	6885,9	6	9
				14493,6	6897,7	2	15
14414	6936	3	30	14452	6918	4	33
				14410	6938	2	15
14311	6986	5	45 [4)]	14351,0	6966,2	5	7 [5)]
				14343,1	6970,1	5	7
				14324	6979	3	15
				14276	7003	2	15
14154	7063	3	25	14174	7053	3	20
14095	7093	3	25 [1)]	14114,5	7083,0	3	20 [1)]
14048	7116	3	25	14068	7106	3	20
				14020	7131	1	20
				13977	7153	1	30
13922	7181	3	60	13936	7174	4	50
				13862	7212	2	20
13810	7239	2	30	13828	7230	3	20
				13774	7258	1	20
				13708	7293	1	20
13645	7327	1	35	13664	7316	2	30
13518	7396	2	60	13536	7386	3	50
				13467	7424	1	20
				13419	7450	2	30
				13374	7475	1	20

1) Triplett.
2) Nach Blau verwaschene Bande.
3) Hauptlinie *R*.
4) Nach Rot verwaschen.
5) Dublett.
6) Hauptdublett.

diese Übereinstimmung leicht erklärlich. Lediglich an Stelle der Tripletts α und β des Spinells treten im Spektrum des $ZnAl_2O_4$ einige andere Banden auf.

Bei -195^0 C ist das gesamte Spektrum um 20,2 cm^{-1} nach kürzeren Wellen verschoben, und auch hier ist jetzt die Hauptlinie in ein Dublett vom Frequenzabstand 8,9 cm^{-1} aufgelöst. Innerhalb der Meßgenauigkeit zeigen auch drei weitere Dubletts den gleichen Komponentenabstand und erweisen sich so mit dem Hauptdublett gekoppelt. Die übrigen Banden erscheinen schärfer und fehlen wieder auf der kürzerwelligen Seite fast ganz.

Diejenigen Teile des Spektrums, die mit dem des Spinells weitgehend übereinstimmen, werden also solchen Vorgängen zuzuschreiben sein, auf die das Mg- bzw. Zn-Atom wenig Einfluß hat. Andererseits werden die in beiden Spektren verschieden liegenden Teile solchen Vorgängen entsprechen, die durch das Mg bzw. Zn stark beeinflußt werden.

Die wiedergegebenen Spektren des $ZnAl_2O_4$ sind nur mit dem im Hempelofen dargestellten Präparat erhalten worden, da mir kein leuchtfähiger natürlicher Zinkspinell[1]) zur Verfügung stand. Wie man sieht, sind die so erhaltenen Spektren bedeutend schärfer als die von den auf gleiche Weise dargestellten $MgAl_2O_4$-Präparaten.

Die Ausbildung des Kristallgitters und die Einlagerung des Chroms scheint also hier viel gleichmäßiger und spannungsfreier als beim synthetischen $MgAl_2O_4$-Spinell zu erfolgen. Auch die niedrigere Schmelz- bzw. Umwandlungstemperatur[2]) des $ZnAl_2O_4$ gegenüber dem $MgAl_2O_4$ wird die gleichmäßigere Einlagerung begünstigen, und vielleicht spielen auch Unterschiede in der Deformierbarkeit der Ionen eine Rolle.

6. $BeAl_2O_4$ (*rhombisch*)

Ein wesentlich anderes Spektrum als im $MgAl_2O_4$ bzw. $ZnAl_2O_4$ zeigt dagegen das Chrom im $BeAl_2O_4$ (Figg. 4e und 4g, Tab. 8). Es geht daraus der große Einfluß des Kristallgitters auf das Phosphoreszenzspektrum hervor, denn obwohl das Be im periodischen System dem Mg ganz benachbart steht, kristallisiert das $BeAl_2O_4$ in einem anderen System als das $MgAl_2O_4$ bzw. das $ZnAl_2O_4$.

1) Die natürlichen Zinkspinelle sind alle stark eisenhaltig und so für Phosphoreszenzuntersuchungen nicht brauchbar.

2) O. Weigel u. F. Kayser, Neues Jahrb. f. Mineral. **64**. Beil.-Band A. 1931.

Tabelle 8

Natürlicher Alexandrit. Emission

+ 20° C				− 195° C			
ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite	ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite
15520	6442	1	40 } 1)				
15450	6471	2	80 }				
15280	6543	1	40				
15075	6632	1	40				
14734,3	6785,0	9	18 2)	14752,5	6776,6	9	6 2)
				14734,0	6785,2	1	6
14695,8	6802,8	10	22 3)	14715,8	6793,5	10	7 3)
				14680,6	6809,8	3	10
14633	6832	1	20	14657,4	6820,6	5	7
				14644,6	6826,6	5	7
				14598	6848	1	12
14487	6901	2	20	14505,2	6892,2	3	8
14450	6919	2	40	14479	6905	3	22
				14448	6919	3	22
14368	6958	4	20	14389	6948	5	10
				14367	9958	2	10
14300	6991	2	30	14327	6978	4	15 } 1)
				14306	6988	3	15 }
14235	7023	2	30	14261	7010	3	15 } 1)
				14247	7017	3	15 }
14190	7045	3	20	14210	7035	4	10
				14183	7049	2	10
				14163	7059	2	10
				14134	7073	2	10
14170–	7055–	1 } 4)		14116	7082	1	10
13970	7156	}		14093	7094	2	20
				14065	7108	2	10
				14031	7125	2	15 } 1)
				14016	7133	2	15 }
				13984	7149	2	25 }
13940	7172	1	60	13961	7161	2	25 } 5)
				13932	7176	3	25 }
				13903	7191	2	18 }
13865	7210	1	50	13884	7201	2	18 } 5)
				13863	7211	2	18 }
				13835	7226	1	20
				13762	7264	1	35
				13724	7285	1	35
13625	7337	1	50	13644	7327	2	40
				13558	7374	1	40

1) Verwaschenes Dublett.
2) Hauptlinie R_2.
3) Hauptlinie R_1.
4) Kontinuierlicher Untergrund.
5) Triplett.

Untersucht wurden sowohl ein natürlicher Alexandrit, als auch im Hempelofen dargestellte Präparate. Das Spektrum der letzteren ist etwas verwaschener, zeigt aber sonst keine Unterschiede.

Charakteristisch ist das Hauptdublett mit ziemlich großem Dublettabstand (37,7 cm^{-1}), das schon bei Zimmertemperatur vollkommen getrennt erscheint. Die ziemlich diffusen Banden sind nicht so symmetrisch wie bei den regulären Substanzen um die Hauptlinien gelagert.

Bei $-195°C$ ist das gesamte Spektrum um etwa 18,7 cm^{-1} nach kürzeren Wellen verschoben und zeigt die üblichen Veränderungen (Fehlen der kürzerwelligen Banden und größere Schärfe des ganzen Spektrums.) [1])

7. Al_2SiO_5

Diese Verbindung kommt in der Natur in drei verschiedenen Modifikationen vor, und zwar triklin als Disthen (bzw. Cyanit oder Rhätizit), rhombisch als Andalusit und ebenfalls rhombisch, jedoch mit anderem Achsenverhältnis als Sillimanit bzw. Fibrolith. Inwieweit es sich dabei um reine Polymorphie oder eine chemische Isomerie handelt, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.[2])

E. Becquerel [3]) gibt an, daß er von allen drei Modifikationen phosphoreszierende natürliche Mineralien gefunden hat, deren Fundorte leider nicht angegeben sind.

Ich konnte bei meinen Untersuchungen jedoch nur leuchtfähige Disthene, Cyanite und Rhätizite finden, während die Sillimanite und Fibrolithe, sowie die klaren Andalusite keine Phosphoreszenz zeigten. Lediglich einige Andalusite von der Lisens Alpe (Selrain), die aus einer grauen undurchsichtigen Masse bestehen, zeigten die rote Chromphosphoreszenz. Die spektrale Untersuchung des emittierten Lichtes ergab jedoch, daß es sich um das gleiche Spektrum wie beim Disthen handelte. Nach allem bisher Bekannten müssen aber verschieden kristallisierende Substanzen, auch wenn sie die gleiche chemische Zusammensetzung haben, verschiedene Phosphoreszenzspektren emittieren. Es lag also die Vermutung nahe, daß es sich in beiden Fällen um die gleichen Emissionszentren handelt. Tatsächlich ist schon seit den Untersuchungen Roths [4]) bekannt, daß sich der Andalusit des betreffenden Fundortes teilweise in Disthen umgewandelt hat. Die Untersuchung eines Dünnschliffes im Polarisationsmikroskop ließ auch an der auftretenden Auslöschungsschiefe erkennen, daß sich der rhombische Andalusit teilweise umgewandelt hatte.

Nach Vernadsky [5]) wandelt sich natürlicher Andalusit und Disthen bei 1070°C in Sillimanit um, der bei dieser Temperatur die stabile

1) Über Mischphosphore der Zusammensetzungen BeO–Al_2O_3 vgl. eine gleichzeitig erscheinende Arbeit des Verf.s in der Ztschr. f. Phys. **77**. S. 500. 1932.

2) W. L. Bragg, The Structure of silicates, Akad. Verl. Ges. Leipzig 1930.

3) E. Becquerel, Ann. d. chim. III **57**. S. 46. 1859.

4) F. Roth, Ztschr. d. Geol. Ges. **7**. S. 15. 1857.

5) W. Vernadsky, Bull. soc. min. **12**. S. 147. 1889.

Modifikation ist. Leuchtfähige Exemplare von reinem Disthen und umgewandeltem Andalusit zeigten nach halbstündigem Glühen im Hempelofen bei etwa 1200 °C die bekannten Veränderungen [1]), aber keine Phosphoreszenzfähigkeit mehr.

Die synthetische Darstellung von Al_2SiO_5 ist nur beim Sillimanit möglich, da er allein bei hohen Temperaturen die stabile Modifikation ist. Im Hempelofen und im Verneuilschen Gebläse wurde Kieselsäurehydrat und die entsprechende Menge Fasertonerde mit etwas Chromsalz erhitzt, doch wurden keine leuchtfähigen Substanzen erhalten, lediglich das freie α-Al_2O_3 zeigte das bekannte Spektrum (Fig. 3a).

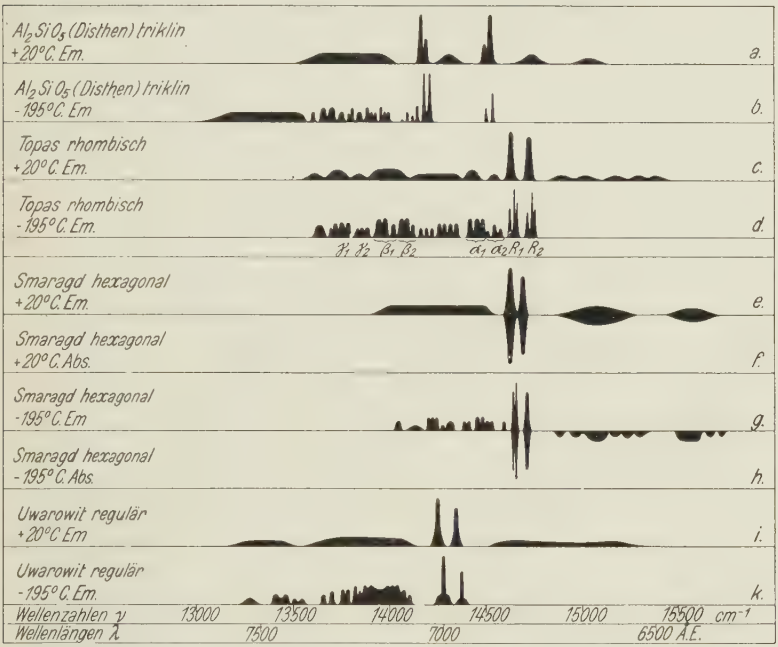

Fig. 6. Phosphoreszenz- und Absorptionsspektren des Chroms in einigen natürlichen Mineralien

Nach diesen Ergebnissen scheint somit erwiesen, daß von den drei Modifikationen des Al_2SiO_5 nur die des Disthens phosphoreszenzfähig ist, während sich das Chrom in die anderen beiden nicht leuchtfähig einlagern kann.

Figg. 6a und 6b, sowie Tab. 9 zeigen das Spektrum des Disthens (bzw. Rhätizits und Cyanits). Bei Zimmertemperatur sind im wesentlichen nur zwei starke Linien sichtbar, die je einen schwächeren Begleiter haben. Außerdem treten einige

1) W. Vernadsky, a. a. O.

Tabelle 9

Disthen. Emission

+ 20° C				− 195° C			
ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite	ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite
15029	6652	1	50				
14737	6784	2	60				
14519	6886	10	28 } [1] R_2'	14538,7	6876,3	6	8 } [1] R_2'
14487	6901	2	28 } R_1'	14502,5	6893,5	3	8 } R_1'
14306	6988	2	50				
14186	7047	3	22 } [2] R_2	14211,6	7034,5	10	5 } [2] R_2
14160	7060	10	22 } R_1	14194	7043	1	5 } R_1
				14181,9	7049,3	10	5
				14140,5	7069,9	3	5
				14117,5	7081,5	1	5
				14092,3	7094,1	2	5
				14067,1	7106,8	0	5
				13993,2	7144,4	2	10
				13975,5	7153,4	2	10
				13956,4	7163,2	3	10
				13926,6	7178,5	2	10
				13903	7191	2	20
13986	7148			13883	7201	3	20
bis	bis	2	386 } [3]	13841	7223	2	25
13600	7351			13805	7242	3	22
				13788	7251	2	18
				13747	7272	2	27
				13698	7298	3	25
				13656	7321	3	25
				13601	7350	2	15
				13550 ÷	7378 ÷	2	— } [4]
				13120	7620	—	—

verwaschene Banden auf. Bei − 195° C ist das Spektrum stark verändert. Es liegt um etwa 20 cm^{-1} nach kürzeren Wellen, und die kürzerwelligen Banden sind verschwunden, während die längerwelligen Banden in bekannter Weise aufgelöst erscheinen. Von den starken Linien zeigen die längerwelligen den üblichen Hauptdublettcharakter, während das kürzerwellige Linienpaar eine ungleiche Intensitätsverteilung besitzt und auch verwaschener erscheint. Da auch beide Dubletts nicht den gleichen Frequenzabstand haben, ist nicht anzunehmen, daß sie miteinander gekoppelt sind. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß sie den beiden verschieden ge-

1) 2. Hauptdublett.
2) Hauptdublett.
3) Kontinuierliche Bande.
4) Verwaschene Bande.

bundenen Chromatomen im Cr_2SiO_5 entsprechen. Nach den röntgenographischen Strukturuntersuchungen[1]) sind im Disthen die beiden Al-Atome verschieden gelagert, was auch für die Chromatome gelten wird. Denn, wie auf S. 752 näher ausgeführt, muß man annehmen, daß in den Chromphosphoren das Chrom isomorph in das Grundmaterial eingelagert ist. In diesem Falle wird es also die Al-Atome isomorph vertreten. Daß die beiden Hauptdubletts von zwei verschiedenen, im selben Mineral vorhandenen Grundmaterialien emittiert werden, ist deshalb wenig wahrscheinlich, weil alle Exemplare der verschiedenen Lagerstätten[2]) beide Dubletts zeigten, und weil vor allem der Disthen (Schweiz) aus einem völlig klaren, einheitlichem Exemplar bestand. Die spektraltheoretische Deutung der beiden Dubletts wird an anderer Stelle[3]) gegeben.

8. *Topas.* $\left([Al(OH,F)]_2SiO_4\right)$ *(rhombisch)*

Von diesem Mineral wurden mehrere Proben verschiedener Lagerstätten untersucht, von denen nur die Exemplare vom Schneckenstein (Sachsen) die rote Chromphosphoreszenz zeigten. Der komplizierte Aufbau dieses Grundmaterials macht sich auch in seinem Phosphoreszenzspektrum (Figg. 6c und 6d, Tab. 10) bemerkbar.

Bei $+20°C$ sind nur das etwas verwaschene Hauptdublett mit dem großen Frequenzabstand von $89\,cm^{-1}$, sowie einige verwaschene Banden zu beobachten, aber bei $-195°C$ zeigt sich die komplizierte Struktur. Die beiden Hauptlinien haben je zwei Begleiter, die bei Zimmertemperatur nicht zu beobachten waren. Im übrigen zeigt das Spektrum die üblichen Veränderungen.

Interessant ist dabei, daß jede der Hauptlinien von dem gleichen Bandensystem begleitet ist, da man fast alle Banden in zwei gleiche Systeme ($\alpha_1\,\alpha_2$; $\beta_1\,\beta_2$ usw.) zerlegen kann, die unter sich annähernd den gleichen Abstand und die gleichen Intensitätsverhältnisse wie die Hauptlinien haben. Diese Zerlegung ist auch bei den anderen Spektren möglich, jedoch wegen des geringeren Dublettabstandes dort nicht so eindeutig.

---

1) St. Náray-Szabó, K. H. Taylor u. W. Jackson, Ztschr. f. Krist. 71. S. 117. 1929.

2) Dabei zeigten die blauen Cyanite die hellste Phosphoreszenz, was darauf schließen läßt, daß die blaue Färbung durch Chrom hervorgerufen wird. Doch sei darauf hingewiesen, daß für helle Phosphoreszenz die Abwesenheit anderer gefärbter Beimengungen (z. B. Fe) eine notwendige Voraussetzung ist.

3) O. Deutschbein, a. a. O. Abschn. IIIa.

Tabelle 10

Topas. Emission

+ 20° C				− 195° C				
ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite	ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite	
15371	6504	1	30					
15289	6539	1	30					
15170	6590	1	30					
15018	6657	1	30					
14897	6711	1	30					
				14752,7	6776,7	6	10 [3]	
14720	6791,7	9	25 [1]	14739,2	6782,8	9	10 [1]	
				14713,6	6794,6	5	10 [3]	
				14661,0	6818,9	7	10 [3]	
14631	6832,7	10	25 [2]	14648,1	6824,9	10	10 [2]	
				14622,9	6836,7	6	10 [3]	
				14573	6860	2	20	
14544	6874	1	30	14545	6873	3	20	α_2
				14504	6893	1	20	
				14483	6903	4	20	
14426	6930	2	80	14454	6917	4	20	α_1
				14414	6936	4	20	
				14344	6970	3	15	
				14313	6985	3	15	
				14282	7000	3	15	
14350–	6967–	1	200 [4]	14257	7012	3	15	
14150	7065			14217	7032	2	15	
				14191	7045	2	15	
				14163	7059	2	15	
				14120	7080	3	25	[5] β_2
14070	7105			14076	7102	4	40	
bis	bis	2	150 [4]	14020	7131	3	25	[5] β_1
13920	7182			13958	7162	4	45	
13840	7223	1	70	13857	7215	2	40 [6]	γ_2
				13779	7255	3	22	
13730	7281	2	80	13750	7271	3	22 [6]	γ_1
				13718	7288	4	22	
				13696	7299	2	22 [7]	
13620	7340	1	40	13635	7332	3	40	

9. *Smaragd.* $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ *(hexagonal)*

Auch der Smaragd zeigt wegen seines komplizierten Aufbaus ein stark verwaschenes Spektrum (Fig. 6e und 6g, Tab. 11). Bei −195° C ist das Spektrum etwas aufgelöster, und auch

1) Hauptlinie R_2.
2) Hauptlinie R_1.
3) Trabant.
4) Keine Struktur erkennbar.
5) Verwaschenes Dublett.
6) Triplett.
7) Schatten.

Tabelle 11

Natürlicher Smaragd. Emission

+ 20° C				− 195° C			
ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite	ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite
15570	6410	1	150 [1]				
15080	6600	2	200 [1]				
14689	6806	8	20 [2]	14712,5	6795,1	8	18 [2]
14626	6835	10	28 [3] [4]	14657,4	6820,6	10	12 [3]
				14644	6827	8	12 [5]
				14593	6851	2	15
				14525	6883	2	18
				14505	6892	2	18
				14482	6903	3	20
				14453	6917	3	20
				14410	6938	2	20
14500	6900			14387	6949	2	20
bis	bis	2	500 [6]	14319	6982	2	50
14000	7100			14274	7004	1	30
				14239	7021	3	12
				14223	7029	3	12 [7]
				14208	7036	3	12
				14133	7074	1	60
				14048	7116	2	16

die Hauptlinie R_1 besitzt einen Begleiter; sie scheint jedoch, ebenso wie die andere Hauptlinie, noch nicht vollständig aufgelöst zu sein, wie ihre relativ große Breite vermuten läßt. Im wesentlichen zeigt das Spektrum den gleichen Charakter wie die vorhergehenden, nur ist es viel verwaschener.

10. *Uwarowit.* $Ca_3(Al, Cr)_2(SiO_4)_3$ (*regulär*)

Das gleiche gilt auch vom Uwarowit (Fig. 6i und 6k, Tab. 12). Bei + 20° C ist nur das Hauptdublett zu beobachten, während die Banden so verwaschen sind, daß sie nicht ausgemessen werden konnten und in der Figur nur angedeutet sind. Bei − 195° C ist die längerwellige Bande aufgelöst, die kürzerwellige wieder verschwunden. Die Hauptlinien liegen um 32 cm^{-1} nach kürzeren Wellen und erscheinen schärfer. Auffallend ist, daß sie einen etwa 50 cm^{-1} breiten Untergrund besitzen, der bei noch tieferen Temperaturen auch aufgelöst

1) Stark verwaschen.
2) Hauptlinie R_2.
3) Hauptlinie R_1.
4) Nach Rot verwaschen.
5) Trabant.
6) Verwaschene Bande ohne Struktur.
7) Triplett.

Tabelle 12

Natürlicher Uwarowit. Emission

+ 20° C				− 195° C				
ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite	ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite	
14342	6970,6	8	20 [1]	14373,3	6955,4	7	8 [1]	
				auf Untergrund			30	
14248	7016,4	10	20 [2]	14281,5	7000,1	10	8 [2]	
				auf Untergrund			50	
				14106	7087	2	20	
				14076,6	7102,0	3	20	
				14039,4	7120,8	4	20	
				14013,4	7134,1	4	20	
Banden auf beiden Seiten der Hauptlinien, nicht meßbar.				13991,7	7145,1	4	20	[3]
				13899,4	7192,6	4	20	
				13868,3	7208,7	4	20	
				13844	7221	3	20	
				13821,4	7233,2	4	20	
				13780	7255	3	20	
				13758	7266	3	20	
				13699	7298	3	24	
				13656	7321	2	24	
				13541	7383	1	25	[4]
				13504	7403	1	25	
				13454	7431	2	25	[5]
				13405	7458	2	25	
				13278	7529	1	25	

werden dürfte. Die beiden Dubletts D_1 und D_2 scheinen den beiden Hauptlinien zu entsprechen, da sie den gleichen Abstand und das gleiche Intensitätsverhältnis wie diese haben. Bei den übrigen Banden ist die Zuordnung nicht eindeutig möglich.

III. Untersuchung der Absorption

Zur Untersuchung der Absorption wurde die spektrophotographische Methode benutzt, da besonders auf die Untersuchung der linienhaften Absorption Wert gelegt wurde. Zur Untersuchung der kontinuierlichen Absorption ist sie wenig geeignet, und die angegebenen Werte besitzen keine große Genauigkeit.

---

1) Hauptlinie R_2.
2) Hauptlinie R_1.
3) Starker kontinuierlicher Untergrund.
4) Dublett D_2.
5) Dublett D_1.

a) Lichtquellen und Versuchsanordnung

Als Lichtquelle diente für das sichtbare Gebiet eine überbelastete Glühlampe. Ein Stück der als Lichtquelle dienenden mattierten Oberfläche wurde ausgeblendet und auf den Kristall abgebildet. Dieser wurde mit einem Kondensor auf dem Spektrographenspalt abgebildet. Um etwaige Risse und Unebenheiten des Kristalls auszugleichen, wurde dieser während der Aufnahme etwas bewegt. Für Untersuchungen bei -195° C wurden die Kristalle mit einer Gummilösung auf eine Blende von Eisenblech geklebt, die so in den flüssigen Stickstoff getaucht wurde, daß sich der Kristall direkt über dem Flüssigkeitsspiegel befand. Daß bei dieser Anordnung der Kristall genügend tief abgekühlt wurde, wurde durch Vergleichsaufnahmen nachgewiesen, bei denen sich der Kristall direkt im flüssigen Stickstoff befand.

Für Absorptionsmessungen im ultravioletten Spektralbereich wurde eine Gehlhofflampe mit Quarzfenster[1]) benutzt. Der vertikal gerichtete Glühfaden wurde mit einer Quarzlinse diffus auf dem Kristall abgebildet, der sich direkt vor dem Spalt des Spektrographen befand. Auch hier wurde zur Vermeidung von Unebenheiten im Spektrum der Kristall während der Aufnahme etwas bewegt. Die Lampe gab ein kontinuierliches Spektrum mit brauchbarer Intensität bis 2500 ÅE. Die Belichtungszeiten wurden im Verhältnis 1 : 4 : 16 : 64 variiert, und nach Möglichkeit wurden auch verschiedene Schichtdicken benutzt.

b) Aufnahme der Spektren

Zur Untersuchung im sichtbaren Gebiet wurde (neben einem kleinen) der gleiche Spektrograph wie für die Emission benutzt, während für die Aufnahme im Ultraviolett ein Fuess scher Quarzspektrograph zur Verfügung stand, der eine Dispersion von 32 ÅE/mm bei 3000 ÅE besaß.

An Platten wurden im sichtbaren Gebiet die panchromatischen Platten von Ilford benutzt, die wegen ihrer gleichmäßigen Empfindlichkeit für Absorptionsaufnahmen besonders geeignet sind. Für das Ultraviolett sind die Optaplatten von Lumière sehr vorteilhaft, da ihre Empfindlichkeit sehr groß ist, und deshalb die Gehlhofflampe nicht zu stark beansprucht zu werden brauchte.

Die Ilfordplatten wurden mit dem Agfa–Glycinstandentwickler entwickelt, die Optaplatten mit Rodinal, da sie wegen des hohen Silbergehaltes im Standentwickler leicht schleierten.

Als Vergleichsspektrum im roten und gelben Gebiet dienten Neonlinien, während im grünen bis ultravioletten Spektralbereich Hg- und Fe-Linien benutzt wurden. Die Ausmessung und Auswertung der Aufnahmen erfolgte in der gleichen Weise wie bei den Emissionsaufnahmen.

c) Beschreibung der Spektren

1. *Allgemeines*

Während das Emissionsspektrum nur im roten und ultraroten Gebiet liegt, sind in Absorption außer im Rot auch im Gelb, Blau und Ultraviolett mitunter Linien zu beobachten. Die im Rot liegenden Linien stimmen weitgehend mit den Emissionslinien überein, weshalb sie besonders genau untersucht wurden.

1) G. Gehlhoff, Ztschr. f. techn. Phys. **1**. S. 224. 1920.

Leider war das zur Verfügung stehende Material nicht sehr zahlreich, da einmal die im Hempelofen dargestellten Präparate nicht für Absorptionsaufnahmen brauchbar sind, und weil die Darstellung der „Mischphosphore“ $BeAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ im Verneuilschen Gebläse wegen der großen Flüchtigkeit des BeO bzw. ZnO nicht möglich ist. Die natürlichen Mineralien Topas, Disthen waren fast gar nicht gefärbt, während der Uwarowit ganz undurchsichtig war.

Dennoch lassen die wenigen brauchbaren Substanzen bereits das Wesentliche erkennen.

Die Spektren bestehen auch hier im allgemeinen aus Hauptlinien, Nebenlinien und Banden, wie aus den Figuren und Tabellen ersichtlich. Die Halbwertsbreite von Absorptionslinien ist bekanntlich von der Schichtdicke abhängig, doch sollen die angegebenen Werte nur einen ungefähren Anhaltspunkt geben.

2. Al_2O_3 (*Rubin*) [1]

Es wurden künstliche Rubine (von Wiedes Carbidwerk) in verschiedenen Schichtdicken untersucht, von denen besonders ein Exemplar mit einer Schichtdicke von 26 mm ein sehr linienreiches Spektrum (Fig. 3b und 3d, Tab. 13) gab. Im Ultraviolett ist ein Gebiet kontinuierlicher Absorption zu beobachten (bei 4000 ÅE), das mit dem von Ufer[2]) gemessenen übereinstimmt. Im Blau liegen drei Absorptionslinien, denen ein Gebiet kontinuierlicher Absorption mit einem Maximum bei etwa 5500 ÅE folgt. Bei $\nu = 15187$ cm^{-1} beginnt dann ein linienreiches Absorptionsspektrum, das weitgehend mit dem der Emission übereinstimmt. Allerdings treten Intensitätsunterschiede auf, und die längerwelligen Banden jenseits von 14183 cm^{-1} fehlen ganz.

Bei -195^0 C ist das Spektrum im Blau um 24 cm^{-1}, im Rot um 17 cm^{-1} nach kürzeren Wellen verschoben, das Maximum der kontinuierlichen Absorption aber um 220 cm^{-1}. Durch diese starke Verschiebung des kontinuierlichen Absorptionsgebietes sind jetzt auch im Gelb zwei schmale Banden sichtbar, die bei Zimmertemperatur von dem kontinuierlichen Gebiet überdeckt sind. Das rote Absorptionsspektrum liegt um 0,4 cm^{-1} nach kürzeren Wellen gegen das Emissionsspektrum verschoben, doch liegt der Unterschied nahe an der Fehlergrenze.

---

1) Frühere Literatur: Handb. d. Exp. Phys. 23. S. 425ff.

2) H. Ufer, Neues Jahrb. f. Min. usw. Beil.-Band LVII A. S. 397. 1927.

Tabelle 13

Künstlicher Rubin, Absorption

+ 20° C				− 195° C			
ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite	ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite
25000	4000		5000 [1]				
21334	4686	8	20	21357	4681	6	10
21033	4753	8	20	21060	4747	6	10
20967	4768	8	20	20989	4763	6	10
18180	5500		5000 [1]	18400	5430		4000 [1]
				16931	5904,7	6	30
				16762	5964,2	6	30
15187	6583	3	20 [2]	15208	6574,5	5	10 [6]
15158	6595	6	30 [2]	15179,4	6586,1	6	10 [6]
				15157	6596	3	20
				15101	6620	2	10
15040	6647	2	30	15056	6640	2	45
				15025	6654	2	10
				14984	6672	4	8
14936	6692	5	70	14966	6680	4	8
				14948	6688	3	8
				14934	6694	3	8
				14906	6707	2	10
				14858	6729	1	10
14808	6751	2	25 [3]	14825	6744	2	10 [7]
14779	6764	2	25 [3]	14796	6757	2	10 [7]
14754	6776	2	25 [3]	14771	6768	2	10 [7]
14707	6798	1	25 [3]	14724	6790	1	10 [7]
14669	6815	1	25 [3]	14686	6807	1	10 [7]
14635	6831	1	25 [3]	14652	6823	1	10 [7]
				14586	6854	2	8
				14561	6866	3	6
14431,4	6927,4	9	16 [4]	14447,4	6919,8	9	4 [4]
				14440,4	6923,1	2	4
				14431,8	6927,2	2	4
				14426,0	6930,0	2	4
14400,5	6942,3	10	19 [5]	14418,3	6933,7	10	4 [5]
				14411,1	6937,2	3	4
				14397,4	6943,8	3	4
				14391,4	6946,7	3	4
				14375,4	6954,4	3	4
14329	6977	1	18	14359,7	6962,0	3	4
				14344,6	6969,3	3	4
14311	6986	2	18	14326,4	6978,2	3	4

1) Kontinuierlich.
2) Verwaschenes Dublett.
3) Verwaschenes Triplett.
4) Hauptlinie R_2.
5) Hauptlinie R_1.
6) Dublett.
7) Triplett.

Tabelle 13 (Fortsetzung)

+ 20° C				− 195° C			
ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite	ν (cm^{-1})	(λ (ÅE)	Intensität	Breite
14289	6996	2	18	14305,3	6988,5	3	4
14274	7004	1	18	14293,0	6994,5	3	4
14247	7017	3	18	14263,8	7008,8	4	5
14206	7037	1	18	14222,8	7029,0	2	5
14183	7049	3	18	14199,2	7040,7	4	5

3. $MgAl_2O_4$ (*Spinell*)

Merkwürdigerweise zeigen sowohl die natürlichen wie auch die künstlichen Spinelle, auch bei − 195° C kein linienhaftes Absorptionsspektrum, sondern nur Gebiete kontinuierlicher Absorption (Tab. 14a). Allerdings stand nur ein kleines Oktaeder von natürlichem Spinell zur Verfügung mit einer

Tabelle 14a

Künstlicher Spinell $MgAl_2O_4$. Absorption

+ 20° C		
ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Breite cm^{-1}
32250	3100	langwellige Grenze
26000	3850	2500
23500	4250	1300
18200	5490	3000

Tabelle 14b

Künstlicher Spinell $MgO + 2\,Al_2O_3$. Absorption

+ 20 C		
ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Breite cm^{-1}
26000	3850	2500
23500	4250	1300
16400	6100	3000

brauchbaren Schichtdicke von 2,3 mm, und es ist nicht ausgeschlossen, daß bei genügend großen Schichtdicken auch eine linienhafte Absorption gefunden werden kann. Auf jeden Fall ist sie viel schwächer als bei den anderen Substanzen. Die kontinuierliche Absorption der natürlichen Spinelle hat O. Weigel[1]) genauer untersucht, die der künstlichen H. Ufer.[2])

1) O Weigel, Neues Jahrb. f. Min. usw. Beil. — Band XLVIII. S. 274. 1923.

2) H. Ufer, a. a. O.

Natürliche und künstliche Spinelle geben dasselbe Absorptionsspektrum, und die von mir gefundenen Werte stimmen gut mit denen der genannten Autoren überein.

Die synthetischen Spinelle mit einem Überschuß von Tonerde werden durch Chrom grün gefärbt. Ihr Absorptionsspektrum (Tab. 14b) unterscheidet sich, wie auch Rinne[1]) fand, von dem der roten dadurch, daß das eine Absorptionsgebiet nicht bei 5400 ÅE, sondern bei 6100 ÅE liegt, wodurch die grüne Farbe hervorgerufen wird; außerdem fehlt das Absorptionsgebiet bei 3000 ÅE. Linienhafte Absorption konnte auch hier nicht gefunden werden.

4. $BeAl_2O_4$ (*Alexandrit*)

Ein sehr linienreiches Absorptionsspektrum zeigt dagegen der Alexandrit. Obwohl nur ein 1,7 mm dickes Plättchen zur Verfügung stand, wurden eine große Zahl von Linien gefunden (Fig. 4f und h, Tab. 15). Im Ultraviolett sind zwei Absorptionslinien zu beobachten, denen ein Gebiet kontinuierlicher Absorption folgt. Im Blauen treten, ähnlich wie beim Rubin, drei Absorptionslinien auf, und das rote Spektrum stimmt wieder weitgehend mit dem Emissionsspektrum überein.

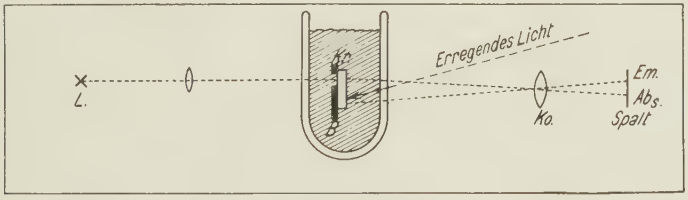

Fig. 7. Anordnung zur gleichzeitigen Aufnahme von Emissions- und Absorptionsspektrum bei − 195° C

Auch hier fehlen die längerwelligen Banden in Absorption. Die Gebiete kontinuierlicher Absorption liegen ähnlich wie bei den tonerdereichen Spinellen, woher sich auch die ähnliche Farbe erklärt.

Bei tiefen Temperaturen ist das ganze Spektrum schärfer und liegt um etwa 21 cm^{-1} nach kürzeren Wellen. Auch hier zeigt sich eine deutliche Verschiebung nach blau gegen das Emissionsspektrum, die Verschiebung beträgt hier 1,7 cm^{-1}. Um diesen Unterschied genau feststellen zu können, wurde der Kristall gleichzeitig in Emission und Absorption untersucht (Fig. 7).

1) F. Rinne, a. a. O.

Die obere Hälfte des Kristalls *Kr* wurde in üblicher Weise in Absorption untersucht, wobei die Blende *B* die Strahlen vom unteren Teil fernhielt. Der untere Teil wurde mit schwachem Licht erregt, dessen langwellige Strahlung durch das starke Kupfersulfatfilter (I, S. 717) absorbiert wurde. Beide Teile des Kristalls wurden dann mit einem Kondensor *Ko* auf den Spalt des Spektrographen übereinander abgebildet.

Tabelle 15

Natürlicher Alexandrit. Absorption

+ 20° C				− 195° C			
ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite cm^{-1}	ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite cm^{-1}
29500	3400	langwell.	Grenze				
27166	3680		100				
26660	3750		100				
23800	4200		2000				
21421	4667	6	22				
21322	4693	6	22				
21145	4728	6	22				
16600	6000		1500				
				16022	6240	1	70
				15826	6317	1	70
				15667	6381	1	70
15520	6442	2	60	15538	6434	3	25
15450	6471	2	60	15470	6462	3	55
15275	6545	2	60	15298	6535	3	25
15070	6634	1	40	15093	6624	1	25
				14835	6739	1	24
				14783,5	6762,4	1	24
14734,3	6785,0	9	20 [1]	14754,2	6775,9	9	10 [1]
				14735,7	6784,4	2	10
14695,8	6802,8	10	20 [2]	14717,4	6792,8	10	10 [2]
				14676,5	6811,7	2	10 [3]
				14659,8	6819,5	2	10 [3]

Zur Konstanthaltung der Temperatur befand sich der Kristall vollkommen in flüssigem Stickstoff, der die Spektren in keiner Weise störte. Man erkennt auf den Aufnahmen [4]) deutlich, daß die Emissionslinien nach längeren Wellen verschoben sind.

Die Nebenlinien zeigen ebenfalls Unterschiede in beiden Spektren, die von denen der Hauptlinien jedoch abweichen.

1) Hauptlinie R_2.
2) Hauptlinie R_1.
3) Nebenlinie.
4) Eine Reproduktion vgl. in der Arbeit des Verf.s in der Ztschr. f. Phys. **77**. 1932. Fig. 1. Dortselbst auch Deutung dieser Erscheinung.

5. $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ (*Smaragd*)

Untersucht wurde ein schwach gefärbtes Exemplar von 2,2 mm Schichtdicke, das nur ein schwaches Absorptionsspektrum gab (Fig. 6f, h, Tab. 16). Im Ultraviolett, Blau und Gelb konnten keine Linien beobachtet werden. Im Rot sind die beiden Hauptlinien und einige verwaschene Banden sichtbar. Bei -195^0 C liegt das ganze Spektrum um 29 cm^{-1} nach kürzeren Wellen verschoben und erscheint etwas schärfer, doch macht sich der komplizierte Aufbau (29 Atome im Molekül)

Tabelle 16

Natürlicher Smaragd. Absorption

+ 20° C				− 195° C			
ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite cm^{-1}	ν (cm^{-1})	λ (ÅE)	Intensität	Breite cm^{-1}
33300	3000	langwell. Grenze					
16100	6200		2500				
				15722	6359	1	25
				15664	6382	1	25
15570	6421	1	150	15555	6427	2	110
				15296	6536	1	25
				15232	6563	1	40
				15171	6590	1	40
15080	6629	2	200	15080	6629	2	110
				14968	6679	1	40
				14880	6718,8	1	40
14689	6806	8	20[1]	14714,5	6794,1	8	18[1]
14626	6835	10	28[2][3]	14659,6	6819,6	10	12[2]
				14646	6826	8	12[4]

in einer allgemeinen Verwaschenheit bemerkbar. Auch hier liegt das Absorptionsspektrum gegen das Emissionsspektrum deutlich nach blau verschoben; die Frequenzdifferenz beträgt hier 2,0 cm^{-1}. Nebenlinien konnten nicht beobachtet werden.

IV. Ramaneffekt

Für eine Deutung der Phosphoreszenzspektren schien es im Hinblick auf die von Tomaschek[5]) ausgesprochenen Zusammenhänge von Interesse, auch die Ramanspektren der betreffenden Substanzen aufzunehmen. Da die zur Verfügung

1) Hauptlinie R_2.
2) Hauptlinie R_1.
3) Nach Rot verwaschen.
4) Trabant.
5) R. Tomaschek, Ztschr. f. Elektrochem. 9. S. 737. 1930.

stehenden Kristalle alle sehr kleine Dimensionen hatten, mußte eine Anordnung gewählt werden, die auf kleinstem Raume eine größtmögliche Lichtintensität lieferte.

Das Innere des vertikal gerichteten Leuchtrohres einer Hg-Lampe wurde mit einem Kondensor auf den darüber befindlichen Kristall konzentriert, der seinerseits mit einem zweiten Kondensor auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet wurde. Die Anordnung war ziemlich lichtstark und erforderte nur relativ kleine Kristalle.

Für die Aufnahmen wurden die Quecksilberlinien

$$e(\lambda = 4358\ \text{ÅE}) \quad \text{und} \quad k(\lambda = 4047\ \text{ÅE})$$

benutzt; die Resonanzlinie ($\lambda = 2537$ ÅE) konnte wegen der starken Selbstumkehr bei dieser Anordnung nicht verwendet werden.

Die Aufnahmen wurden mit dem Steinheilspektrographen gemacht, der bei einer Brennweite von 195 mm eine Öffnung von 1 : 3 besaß. Verwendet wurden Optaplatten.

Zur Prüfung der Lichtstärke wurde das Spektrum eines kleinen Kalkspats aufgenommen, der bei einer Belichtungszeit von zwei Stunden die drei bekannten Frequenzen $\nu_1 = 1088\ \text{cm}^{-1}$, $\nu_2 = 714\ \text{cm}^{-1}$ und $\nu_3 = 282\ \text{cm}^{-1}$ mit guter Intensität zeigte.

Von den in Emission bzw. Absorption untersuchten Kristallen wurde zunächst ein möglichst blank polierter farbloser synthetischer Korund (α-Al_2O_3) untersucht. Bei einer Belichtungszeit von 50 Stunden zeigte er folgende Linien:

Erregende Frequenz:	22938 cm^{-1}	24705 cm^{-1}
Gestreute Frequenz:	22523 cm^{-1}	24287 cm^{-1}
Frequenzdifferenz:	415 cm^{-1}	418 cm^{-1}

Mittel: 417 cm^{-1}

Dabei wurde bei der Mittelbildung berücksichtigt, daß die längerwellige Ramanlinie nicht so genau ausgemessen werden konnte, da sie in ein Gebiet eines starken kontinuierlichen Untergrundes fiel.

Ein rot gefärbter synthetischer Rubin zeigte wegen der starken Absorption auch bei einer Belichtungszeit von 120 Stunden keine Ramanlinien. Die übrigen Kristalle waren zu klein, als daß eine Untersuchung aussichtsreich erschienen wäre.

Wie man aus der notwendigen Belichtungszeit sieht, ist das Ramanspektrum des α-Al_2O_3 bei gleicher Anordnung und annähernd gleicher Kristallbeschaffenheit wesentlich schwächer als das des Kalkspats. (Über die Bedeutung der hier gefundenen Ramanfrequenz vgl. Verf.[1])

1) O. Deutschbein, Ztschr. f. Phys. 77. 1932. Abschn. III b.

V. Bedingungen für das Auftreten der Chromphosphoreszenz

Wie sich bei der Untersuchung einer großen Zahl von gleichartig präparierten Grundmaterialien zeigte (I, S. 714), sind von den etwa 30 verschiedenen Präparaten nur einige wenige mit Chrom leuchtfähig.

Ein Teil dieser Substanzen ist allerdings stark gefärbt (CoO, Fe_2O_3, $CoAl_2O_4$ usw.), und nach dem bisher Bekannten sind gefärbte Verbindungen nicht als Grundmaterialien für Phosphore geeignet. Es zeigte sich auch, daß nicht nur das Grundmaterial an sich farblos sein muß, sondern daß es andere gefärbte Substanzen höchstens in geringer Menge enthalten darf. So war z. B. bei einem Mischphosphor, der 10% Fe_2O_3 auf 90% Al_2O_3 enthielt, die Phosphoreszenzfähigkeit fast vollkommen verlorengegangen.

Aber auch von den ungefärbten Grundmaterialien, die mit Schwermetallen und seltenen Erden aktiviert werden können, zeigen nur wenige die rote Chromphosphoreszenz. Es sind dies: Al_2O_3, MgO, $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ und $BeAl_2O_4$. Dazu kommt noch Ga_2O_3, dessen Phosphoreszenzfähigkeit mit Chrom Lecoq de Boisbaudran[1]) gefunden hat, das mir aber wegen seines hohen Preises bisher nicht zur Verfügung stand.[2])

Von den natürlichen Mineralien zeigten noch die Chromphosphoreszenz: Disthen (Al_2SiO_5), Topas ($[Al(OH,F)]_2SiO_4$), Smaragd ($Be_3Al_2(SiO_3)_6$) und Uwarowit ($Ca_3(Al,Cr)_2(SiO_4)_3$). Außer dem MgO und dem Ga_2O_3 sind es lauter Al-haltige Substanzen, und das Al nimmt als Grundmaterial für Chromphosphore eine ausgezeichnete Stellung ein.

Dieses Verhalten führt zu dem Schluß, daß *das Chrom nur dann leuchtfähig vom Grundmaterial aufgenommen wird, wenn es sich isomorph* als Cr_2O_3 oder als größeres Molekül *in dessen Kristallgitter einlagern kann.* Daß eine solche isomorphe Vertretung des Al durch Cr, z. B. beim natürlichen Rubin, tatsächlich stattfindet, hat schon R. Klemm[3]) angegeben.

So erklärt sich die Leuchtfähigkeit des Chroms im α-Al_2O_3 und Ga_2O_3, die mit Cr_2O_3 isomorph sind. Die regulären $MgAl_2O_4$ und $ZnAl_2O_4$ sind nicht mit dem trigonalen Cr_2O_3, sondern mit den ebenfalls regulären $MgCr_2O_4$ und $ZnCr_2O_4$ isomorph, und ebenso das rhombische $BeAl_2O_4$ mit $BeCr_2O_4$.

1) Lecoq de Boisbaudran, Compt rend. **104**. S. 1584. 1887.

2) Nach Abschluß dieser Arbeit wurde der Preis des Ga bedeutend ermäßigt, so daß jetzt eine genaue Untersuchung der Ga-Phosphore in Aussicht genommen ist.

3) R. Klemm, Fortschr. Mineralog. Kristallogr. Petrogr. **12**. S. 47. 1927.

In entsprechender Weise wird dann das Chrom auch in den natürlichen Mineralien Disthen, Topas, Smaragd und Uwarowit das Aluminium vertreten. Lediglich beim MgO kann man zunächst keine isomorphe Vertretung durch Chrom annehmen, doch kann man hier eine Mischkristallbildung zwischen der einen Grundkomponente (MgO, regulär) und einer Verbindung ($MgCr_2O_4$, regulär) annehmen, wie das Schenck[1]) mitunter bei Phosphoren getan hat.

Dagegen sind BeO (hexagonal) und ZnO (hexagonal) nicht leuchtfähig, weil die entsprechenden Chromverbindungen $BeCr_2O_4$ (rhombisch) und $ZnCr_2O_4$ (regulär) einem anderen System angehören.

Auch bei dem γ-Al_2O_3 und den rhombischen Modifikationen des Al_2SiO_5 scheint eine isomorphe Einlagerung des Chroms nicht möglich zu sein, da das Chrom nur im trigonalen α-Al_2O_3 und der triklinen Disthenmodifikation leuchtfähig ist.

Für einen Chromphosphor müssen also folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Farblosigkeit des Grundmaterials.

2. Isomorphe Einlagerung des Chroms als Cr_2O_3 oder als größeres Molekül.

Wie wir sahen, muß dabei nicht nur das Grundmaterial an sich farblos sein, sondern es muß auch frei von anderen gefärbten Substanzen (z. B. Fe) sein. Dies ist aber bei den natürlichen Mineralien nur selten der Fall, da sie meist Verunreinigungen enthalten. Außerdem ist natürlich für das Auftreten einer Chromphosphoreszenz eine selbstverständliche Bedingung, daß das betr. Mineral etwas chromhaltig ist.

Es müssen also für phosphoreszierende Mineralien mehrere Bedingungen gleichzeitig erfüllt sein, und das ist auch der Grund, weshalb von manchen Mineralien nur Exemplare einzelner Fundorte leuchten, die von anderen Lagerstätten aber nicht (vgl. Topas, II, S. 739).

Die Bedingung der isomorphen Einlagerung ist bei den anderen Schwermetallen und den seltenen Erden nicht notwendig, und auch hier unterscheidet sich das Chrom dadurch stark von den anderen Leuchtstoffen.[2]) Infolgedessen ist auch die Zahl der für Chrom brauchbaren Grundmaterialien sehr

---

1) R. Schenck, Ztschr. f. wiss. Photogr. **29**. S. 220. 1930.

2) E. Tiede u. R. Piwonka, (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **64**. S. 2252. 1931) haben das Al_2O_3 mit verschiedenen Schwermetallen zu aktivieren versucht und dabei ähnliche Verhältnisse wie beim Cr auch beim Ti und Rh gefunden. Die Verff. schließen daraus, daß auch Ti_2O_3 und Rh_2O_3 isomorph in das Korundgitter eingelagert werden.

gering. Die mit Cr_2O_3 isomorphen Verbindungen (Fe_2O_3, Ti_2O_3, V_2O_3, Rh_2O_3) sind außer dem Al_2O_3 und Ga_2O_3 alle stark gefärbt. Ebenso die mit $MgCr_2O_4$ und $ZnCr_2O_4$ isomorphen Verbindungen; entweder durch das zweiwertige Metall (z. B. $CoAl_2O_4$) oder durch das dreiwertige Metall, wie das $MgFe_2O_4$. Nur die Galliumspinelle ($MgGa_2O_4$ nnd $ZnGa_2O_4$) sind farblos und müßten deshalb brauchbare Grundmaterialien geben, doch konnten sie wegen des hohen Preises bisher nicht untersucht werden.[1]) Mit $BeCr_2O_4$ isomorphe Verbindungen außer dem $BeAl_2O_4$ sind nicht bekannt.

Ferner dürften noch einige kompliziertere Al-haltige Mineralien, ähnlich wie Smaragd oder Uwarowit, gefunden werden, die die rote Chromphosphoreszenz zeigen, doch dürften dann auch die Spektren recht kompliziert gebaut sein.

Deutung der Spektren[2])

Wie die Beschreibung der Spektren zeigte, bestehen die Emissionsspektren und der rote Teil der Absorptionsspektren aus Hauptlinien, Nebenlinien und Banden.

Die Hauptlinien, die auch in den Absorptionsspektren der komplexen Chromiverbindungen (z. B. der Chromalaune)[3]) auftreten, werden dem unveränderten Elektronenübergang des komplexen Chromions und zwar dem Übergang $^4F - {}^2G$ eines $3d$-Elektrons zugeschrieben. Auch der Übergang $^4F - {}^2H$ ist zu beobachten, und zwar tritt er im blauen Teil des Absorptionsspektrums auf.

Die Banden befolgen bei tiefen Temperaturen die Stokessche Regel und stimmen mit den beobachteten Ramanfrequenzen überein. Sie werden als Ergebnis der Überlagerung von Kristallgitter- und Molekülschwingungen mit dem Elektronensprung gedeutet.

Die Nebenlinien zeigen einen anderen Charakter und scheinen durch Aufspaltungen der Hauptlinien durch einen intramolekularen Starkeffekt zu entstehen. So lassen sich auch die an Mischphosphoren der Reihe $BeO—Al_2O_3$ gefundenen Ergebnisse leicht erklären.

Das einfachste Spektrum des Chroms im MgO konnte genauer analysiert werden, wobei eine sehr starke Schwingung von $\nu = 420$ cm^{-1} gefunden wurde, die der Schwingung des durch den eingelagerten Leuchtstoff stark gestörten MgO-Gitters zugeschrieben wird.

---

1) Vgl. Anm. 2 S. 751 und Zusatz S. 754.

2) Ausführliche Darstellung vgl. O. Deutschbein, Ztschr. f. Phys. 77. S. 489. 1932. Abschn. III.

3) H. Sauer, Ann. d. Phys. 87. S. 197. 1928.

Zusammenfassung

1. Es wurde versucht, in eine möglichst große Zahl von Grundmaterialien das Chrom leuchtfähig einzulagern. Außerdem wurde die Phosphoreszenzfähigkeit einiger künstlicher und mehrerer natürlicher Mineralien untersucht.

2. Dabei zeigte es sich, daß das Chrom — im Gegensatz zu den meisten anderen Leuchtstoffen — nur dann leuchtfähig vom Grundmaterial aufgenommen wird, wenn es sich isomorph als Cr_2O_3 oder als größeres Molekül in dessen Gitter einlagern kann.

3. Die Emissionsspektren der leuchtfähigen Substanzen wurden bei Licht- und Kathodenstrahlerregung bei $+ 20^\circ$ C und bei $- 195^\circ$ C aufgenommen, ebenso, soweit als möglich, die Absorptionsspektren bei $+ 20^\circ$ C und $- 195^\circ$ C.

4. Das Ramanspektrum eines synthetischen farblosen Korunds (α-Al_2O_3) wurde aufgenommen, wobei eine Schwingung $\nu = 417$ cm^{-1} gefunden wurde.

5. Eine kurze Deutung der Spektren wurde gegeben.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Marburg a. d. Lahn ausgeführt. Der benutzte Steinheil-Spektrograph war Hrn. Prof. Tomaschek von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Hrn. Prof. Grüneisen danke ich für das Interesse an der Arbeit und die zur Verfügung gestellten Mittel des Instituts, sowie Hrn. Prof. Weigel für die freundliche Überlassung der Mineralien. Insbesondere aber danke ich Hrn. Prof. Tomaschek, der mir nicht nur die Anregung zu dieser Arbeit gab, sondern sie auch durch sein stetes Interesse wesentlich gefördert hat.

Zusatz bei der Korrektur: Nachträglich wurde auch das mit den Spinellen isomorphe Mg_2TiO_4 (vgl. V. M. Goldschmidt, G. V. VII. S. 81) mit Cr leuchtfähig gefunden, und zwar mit ähnlichem Spektrum wie die anderen Spinelle.

Lebenslauf

Ich bin am 30. Oktober 1907 in Dresden als Sohn des Intendanturrats Otto Deutschbein und seiner Ehefrau Elise geb. Dautzenberg geboren. Ich bin evangelischer Konfession und besitze die sächsische Staatsangehörigkeit. Von Ostern 1914 bis Ostern 1918 besuchte ich die Dresdner Bürgerschule und von da ab das Staatsgymnasium zu Dresden, wo ich Ostern 1927 die Reifeprüfung ablegte. Seit Ostern 1927 studierte ich in Marburg Physik, Mathematik und Chemie.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: v. Auwers, Baars, Berek, Fraenkel, Grüneisen, Hensel, Jaeck, Jaensch, Krafft, Meerwein, Neumann, F. A. Schulze, Strecker, Thiel und Tomaschek.

Allen meinen verehrten Lehrern, die mich in meinem Studium gefördert haben, bin ich zu großem Danke verpflichtet.

Das Rigorosum bestand ich am 4. Mai 1932. Seit dieser Zeit setze ich am hiesigen Physikalischen Institut der Universität meine Studien fort.